

UNIVERSITETET I OSLO
Kjemisk institutt

**Transport og
defekter i
akseptordopet
 LaScO_3 og
 $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$**

Masteroppgave
i Materialkjemi

Materialer, Energi og
Nanoteknologi

Camilla Kaori Vigen

Juni 2008



Forord

Denne masteroppgaven representerer den eksperimentelle delen av mastergradsstudiet Materialer, Energi og Nanoteknologi, studieretning Materialkjemi, ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo. Arbeidet er utført under Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi i perioden august 2007 til juni 2009. Veiledere har vært professor Truls E. Norby og førsteamanuensis Reidar Haugsrud.

Jeg vil først og fremst takke mine veiledere Truls Norby og Reidar Haugsrud for motivasjon, gode råd og faglig hjelp gjennom hele arbeidet.

Videre vil jeg takke Tor Svendsen Bjørheim, Morten Huse, Harald Fjeld og Oddvar Dyrli for tilbakemelding under skriveprosessen og all hjelp på laben. Jeg vil også takke Jonathan Polfus for gode innspill og et trivelig kontormiljø, samt alle andre på gruppen på faststoff-elektrokjemi.

Til slutt ønsker jeg å takke familien min og kjæresten min Dag Erik for oppmuntring gjennom studiet.

Denne oppgaven er skrevet i L^AT_EX. Kildekoden er tilgjengelig ved forespørsel.

Universitetet i Oslo, juni 2009

Camilla Kaori Vigen

Sammendrag

Akseptordopet LaScO_3 har tidligere vist lovende resultater med hensyn på protonledning. Imidlertid er Sc for dyrt for praktisk utnyttelse. Det var derfor av interesse å undersøke om substitusjon av Sc^{3+} med de lettere tilgjengelige Mg^{2+} og Ti^{4+} ville gi et materiale med like gode egenskaper. Akseptordopet LaScO_3 ble også undersøkt ettersom tidligere studier har vist sprikende resultater. Begge forbindelsene innehar perovskittstruktur. LaScO_3 har ortorombisk symmetri, mens $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ er en dobbel perovskitt med monoklin symmetri og langtrekkende orden av to forskjellige BO_6 -oktaedere.

Akseptordopede prøver av $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ ble syntetisert ved kerammetoden, mens akseptordopede prøver av LaScO_3 ble syntetisert ved kerammetoden og sitratmetoden. Prøvenes sammensetning og kornstruktur ble undersøkt ved bruk av røntgendiffraksjon og skanning elektron mikroskop. Defektkjemi og transportparametere ble studert ved elektriske målinger i temperaturintervallet $1200\text{--}250^\circ\text{C}$ for de to forbindelsene $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ og $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$. Både $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ og $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ viste en defektsituasjon der de ioniske defektene var majoritetsdefekter, og opptak av vann ble påvist i begge prøvene.

Totalledningsevnen i reduserende atmosfære ble tilpasset en forenklet defektmodell og transportparametere kunne da ekstraheres. Den tilpassede hydratiseringsentalpien for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ var -70 ± 20 kJ/mol. Denne verdien var mindre negativ enn den tidligere rapporterte verdien på -146 kJ/mol. Det antas at denne forskjellen skyldtes Al-substitusjon på Sc-plass, som en følge av forurensninger introdusert i prøven under den våtkjemiske syntesen. Den tilpassede hydratiseringsentalpien for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ var -80 ± 40 kJ/mol. Denne verdien samsvarer med

forventninger fra en empirisk korrelasjon for perovskitter basert på kationenes elektronegativitet. $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ viste protonledningsevne 1-3 dekader lavere enn tidligere rapportert, og det antas at denne forskjellen skyldes en lavere dopingkonsentrasjon enn først antatt. Likevel viste $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ bedre protonledningsevne enn $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$, med en verdi på $2,9 \times 10^{-5}$ mot $2,7 \times 10^{-6}$ S/cm ved 600°C . Mobilitetsentalpiene for de to prøvene viste seg å være relativt like, med verdier på 68 ± 3 og 63 ± 2 kJ/mol for henholdsvis $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ og $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$. Den lave protonledningsevnen til $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ antas å skyldes lokalisering til MgO_6 -oktaederet, som gir en reduksjon i effektiv protonkonsentrasjon. Det ble foreslått at dannelse av antiplassedefekter i den 1:1 ordnede $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ kan påvirke protonmobiliteten ved å skape ytterligere assosiasjon til MgO_6 -oktaederet, selv uten akseptordoping av materialet.

Innhold

Forord	i
Sammendrag	iii
1 Innledning	1
1.1 Faststoff protonledere	1
1.2 Protonledende perovskitter	2
1.3 Målet med oppgaven	3
2 Teori	5
2.1 Perovskittstrukturen	5
2.2 Defektkjemi	8
2.2.1 Defekters likevekt og termodynamikk	10
2.2.2 Hydrogen i oksider	10
2.2.3 Defekter i LaScO_3	11
2.2.4 Defekter i $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mg}_{0,5+y}\text{Ti}_{0,5-y}\text{O}_3 - \delta$	14
2.3 Elektrisk ledningsevne	17
2.3.1 Aktivert hopp teori	17
2.3.2 Transport i elektrisk felt	18
2.3.3 Isotopeffekt	18
2.4 Impedansspektroskopi	20
2.4.1 Vekselstrøm og vekselspenning	20
2.4.2 AC impedans	20
2.4.3 Passive kretselementer	21
2.4.4 Mursteinsmodellen	24

3	Litteratur	29
3.1	Protonledning i perovskitter	29
3.1.1	Stabilitet	29
3.1.2	Opptak av protoner	30
3.1.3	Protoners mobilitet	32
3.1.4	Effekt av symmetrireduksjon på protonledningsevne	35
3.1.5	Effekt av akseptordoping på protonledningsevne . .	38
3.1.6	Protonmobilitet i noen utvalgte ABO_3 -perovskitter .	39
3.2	Komplekse perovskitter	40
3.3	LaScO_3	42
3.3.1	Struktur	42
3.3.2	Ledningsevne	44
3.3.3	Protontransport i LaScO_3	46
3.4	$\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$	46
3.4.1	Struktur	47
4	Eksperimentelt	51
4.1	Prøvepreparering	51
4.1.1	Kerammetoden	52
4.1.2	Våtkjemisk syntese	53
4.1.3	Sintring	54
4.1.4	Prøve til ledningsevнемålinger	55
4.2	Prøveidentifikasjon	57
4.2.1	Røntgendiffraksjon	57
4.2.2	Skanning Elektron Mikroskopi	57
4.3	Apparatur	57
4.3.1	Målecellen	58
4.3.2	Gassblanderen	59
4.4	Ledningsevнемålinger	60
4.4.1	Feilkilder	61
5	Resultater	63
5.1	Prøvepreparering	63
5.1.1	Syntesemetodene	63

5.1.2	Faseidentifisering	66
5.1.3	Sintring	67
5.2	Ledningsevne målinger	70
5.2.1	$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$	71
5.2.2	$\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$	77
6	Diskusjon	85
6.1	Sammenlikning av sitratmetoden og kerammetoden	85
6.2	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$	86
6.2.1	Fasesammensetning	86
6.2.2	Defektsituasjon	86
6.2.3	Korngrenseeffekt	88
6.2.4	Kurvetilpasning	88
6.3	$\text{LaMg}_{0,5+x}\text{Ti}_{0,5-x}\text{O}_3$	94
6.3.1	Defektsituasjon	94
6.3.2	Kurvetilpasning	96
6.3.3	Observert endring i ledningsevne fra måleseriene 1-3	102
6.4	Sammenlikning av $\text{LaMg}_{0,5+x}\text{Ti}_{0,5-x}\text{O}_3$ med $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$	105
6.5	Videre arbeid	107
7	Konklusjon	109
	Refereanser	111
A	Utleddning av brouwerdiagram	119
A.1	Defektkonsentrasjon som funksjon av $p\text{O}_2$	119
A.2	Defektkonsentrasjon som funksjon av $p\text{H}_2\text{O}$	122
B	Kurvetilpasning	124

Kapittel 1

Innledning

I 2008 utgjorde fossilt brensel 81 % av verdens energiutnyttelse [1]. Med økende befolkning og velstand vil energibehovet øke. Imidlertid finnes fossilt brensel i begrensede mengder, og har uheldige bivirkninger for miljøet i form av forurensning og avgivelse av CO_2 , som antas å gi økt drivhuseffekt. På bakgrunn av dette er det ønskelig at en større andel av energiforbruket skal komme fra miljøvennlige, fornybare energikilder, og at bruken av fossilt brensel skal gjøres mer miljøvennlig. For at dette skal skje må imidlertid teknologiske barrierer overstiges.

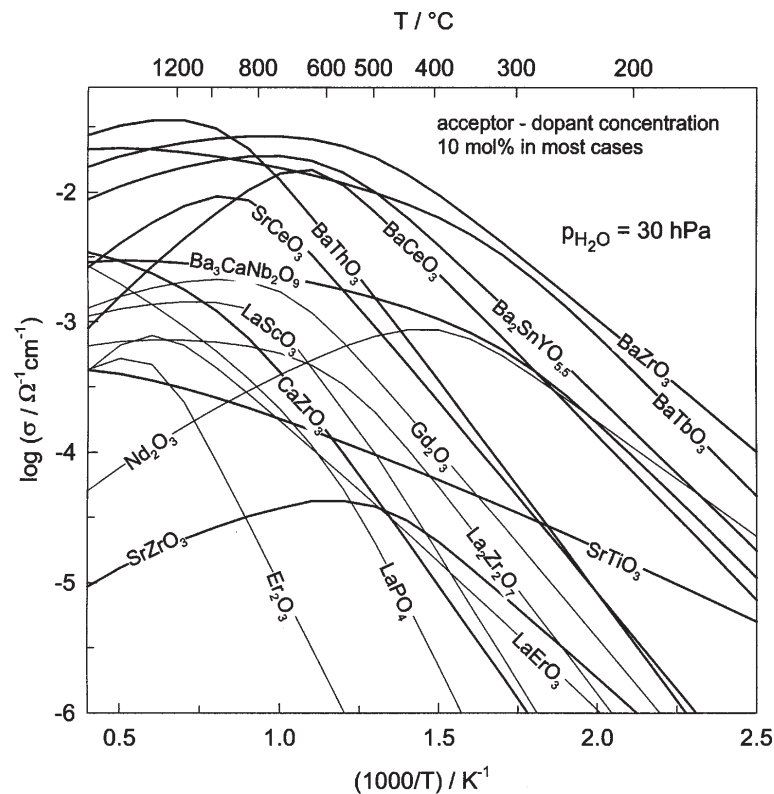
1.1 Faststoff protonledere

Protonledere har flere anvendelser på veien mot en mer miljøvennlig utnyttelse av energi. Protonledere kan blant annet klassifiseres etter hvordan de transporterer protoner, hvilke temperaturer de virker ved, om de har protoner som en del av strukturen og om de er organiske eller uorganiske. Faststoff protonledere er, som navnet tilsier, materialer i kondensert fase. Dette gjør at de, med noen få unntak, ofte egner seg til høytemperaturbruk. For høytemperatur protonledere ligger utfordringen i å finne stabile materialer med høy mobilitet og konsentrasjon av protoner [2]. Faststoff protonledere som kun leder protoner kan eksempelvis anvendes i brenselceller med protonledende elektrolytt (PCFC), elektrolysører og hydrogensensorer. Ved blandet proton- og elektronledningsevne kan materialet

anvendes som separasjonsmembran for hydrogen, noe som blant annet kan benyttes ved CO₂-rensning før forbrenning.

1.2 Protonledende perovskitter

Faststoff høytemperatur protonledere er ofte oksider ettersom disse ikke dekomponerer ved brukstemperaturen, og blant oksidene er perovskitter en gruppe som har vist seg å kunne inneha høy protonledningsevne. Perovskitter tolerer store avvik fra den ideelle strukturen og finnes i mange varianter. Figur 1.1 viser protonledningsevne i noen oksider. Fra figuren kan det sees at det er perovskittene som viser best protonledningsevne.



Figur 1.1: Modellert protonledningsevne som funksjon av temperatur i noen oksider. Gjengitt fra Kreuer [3].

Blant perovskittene er det Ba- og Sr-baserte perovskitter som viser

de høyeste protonledningsevnene. Disse forbindelsene er imidlertid ikke stabile nok i forhold til dekomponering til de binære oksidene, er reaktive mot CO_2 og danner hydroksider ved høye vanndamptrykk, noe som gjør materialene uegnet til de fleste applikasjoner [3]. En av de beste perovskittene uten Sr eller Ba er LaScO_3 , men prisen på Sc gjør materialet for dyrt for pratisk utnyttelse.

1.3 Målet med oppgaven

Det skal i denne oppgaven undersøkes hvilken effekt det vil ha for ledningsevnen dersom Sc i LaScO_3 substitueres med like mengder Mg og Ti. Mg og Ti har gjennomsnittlig ioneradie på 0,66 mens Sc har ioneradie på 0,745 Å. Det kan dermed tenkes at $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ kan ha strukturelle likheter med LaScO_3 , som muligens kan komme til uttrykk ved sammenliknbar protonledningsevne. Det er tidligere foreslått en korrelasjon mellom hydratiseringsentalpi og forskjell i elektronegativitet mellom A- og B-kationer [4]. Hydratiseringsentalpien for $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ skal undersøkes og settes i sammenheng med denne korrelasjonen.

Det skal også utføres elektriske målinger på LaScO_3 . LaScO_3 , akseptordopet 10 % på A- og B-plass, ble i 1999 rapportert å ha protonledningsevne på 0,7 mS/cm ved 600°C av Lybye et al. [5]. Det har senere blitt rapportert om verdier på 4 mS/cm [6] og 4,89 mS/cm [7] for henholdsvis 10 og 3 % A-plass dopet LaScO_3 ved samme temperatur. Grunnet de sprikende resultatene fra tidligere studier vil det da være av interesse å forsøke å reproducere disse senere ledningsevнемålingene.

Det vil bli utført elektriske målinger som funksjon av temperatur i forskjellige atmosfærer, og oksygentrykk- og vanndampavhengigheter. På bakgrunn av resultatene skal defektsituasjoner bestemmes, og fra kurvetilpasning med den antatte defektmodellen skal transportparametere ekstraheres. Det vil også bli gjort impedansmålinger for å undersøke hvordan korn grensemotstanden er i forhold til bulk motstanden.

Kapittel 2

Teori

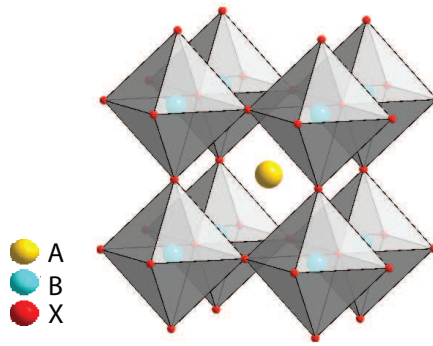
Det følgende kapittelet vil ta for seg grunnleggende teori om perovskittstrukturen og defektkjemi. Videre vil teorien bak elektrisk ledningsevne og tolkning av impedansmålinger forklares.

2.1 Perovskittstrukturen

Teori om perovskitter er hentet fra *Perovskites: Modern and ancient* av Mitchell [8] om annet ikke er oppgitt.

ABX₃-perovskitter

Perovskitter sees på som ioniske forbindelser og har ideelt den generelle formelen ABX₃. B-kationene er mindre enn A-kationene og X-anionene, som har sammenliknbare størrelser. En ideell perovskitt innehar den kubiske romgruppen $Pm\bar{3}m$. Perovskittstrukturen kan beskrives som en tettpakking av X-anionene der 1/4 er erstattet med A-kationer i et ordnet forhold, og B-kationer fyller 1/4 av oktaederhullene mellom X-anionene. En annen vanlig betraktning av strukturen er et 12-koordinert A-kation omgitt av BX₆-oktaedere. Figur 2.1 viser en ideell perovskitt.



Figur 2.1: Skjematisk fremstilling av en ideell perovskitt

Goldschmidt utledet for en ideell perovskitt at avstanden $X-A-X$ vil være lik $(2R_A + 2R_X)$ og lengden av enhetscellen, $(2R_B + 2R_X)$, multiplisert med en faktor $\sqrt{2}$, som vist i likning 2.1 [9].

$$(2R_A + 2R_X) = \sqrt{2}(2R_B + 2R_X) \quad (2.1)$$

Ettersom dette størrelsesforholdet i virkeligheten vil avvike fra det ideelle må likning 2.1 modifiseres med en faktor, t , som vist i likning 2.2. Denne faktoren kalles Goldschmidt toleransefaktor.

$$t = \frac{(2R_A + 2R_X)}{\sqrt{2}(2R_B + 2R_X)} \quad (2.2)$$

For den ideelle perovskitten er toleransefaktoren 1. Andre perovskitter kan ha toleransefaktorer i området rundt 0,8 og 1,1. Ved ytterligere avvik fra disse størrelsesforholdene vil ikke perovskittstrukturen lenger være energetisk gunstig i forhold til andre strukturer. Ved økende temperatur vil imidlertid alle perovskitter gå mot en høyere symmetri enn romgruppen de innehar, og til slutt oppnå den ideelle $Pm\bar{3}m$.

Avvik fra det ideelle størrelsesforholdet for perovskitter kan resultere i vippling av BX_6 -oktaedere, første ordens Jahn-Teller fordreining av BX_6 -oktaedere eller andre orden Jahn-Teller effekt på A- og B-kation polyedere. Av disse er det vippling av BX_6 -oktaedere som oftest forekommer.

Dersom størrelsesforholdet mellom A- og X-ionene avviker fra det ideelle fordi A/X størrelsesforholdet blir mindre følger en vippling av BX_6 -

oktaedrene, som igjen gir en fordreining av AX_{12} -kuboktaederet og forflytning av A-kationet. Dette resulterer i A–X bindinger som ikke lenger er like. For perovskittene som avviker så mye fra den ideelle strukturen at de innehar romgruppe $Pbnm$ oppstår det 4 lange, 4 mellomliggende og 4 korte bindinger, der de 4 lengste anses å ligge utenfor koordinasjonssfæren. Dermed betraktes A-kationet som 8-koordinert heller enn 12-koordinert, noe som reduserer ioneradien og resulterer i lavere toleransefaktor. Dette gjelder for flere andre romgrupper der A-kationet er forflyttet. BX_6 -oktaederet betraktes vanligvis ikke som fordreid ved vipping og dermed forflyttes ikke B-kationet fra sin opprinnelige posisjon i oktaederet. For noen romgrupper kan imidlertid oktaedervipping resultere i fordreining av oktaederet, men denne fordreiningen er liten i sammenlikning med fordreining som følge av Jahn-Teller effekt.

$A_2B'B''X_6$ -perovskitter

Det finnes også perovskitter som avviker fra den generelle formelen ABX_3 . En av derivatene fra ABX_3 -perovskitten har generell formel $A_2B'B''X_6$ og kalles en dobbel perovskitt. Her er B-kationet erstattet med to forskjellige kationer, B' og B'' , som tilsammen har valens tilsvarende det originale B-kationet. I en $A_2B'B''X_6$ -perovskitt kan B-kationene være ordnet eller uordnet. En fullstendig ordnet $A_2B'B''X_6$ -perovskitt innehar en langtrekkende orden av B' - og B'' -undergittere, mens en fullstendig uordnet $A_2B'B''X_6$ innehar uskjelelbare B' - og B'' -undergittere. Også delvis orden forekommer. En ideell, ordnet perovskitt av typen $A_2B'B''X_6$ er en derivat av en ideell ABX_3 -perovskitt, med fullstendig ordnede B-kation undergittere, ingen vipping av BX_6 -oktaedere og med alle B' - og B'' -kationer på sine respektive gitterplasser. En ideell, ordnet $A_2B'B''X_6$ -perovskitt innehar romgruppen, $Fm\bar{3}m$. En ideell, uordnet $A_2B'B''X_6$ -perovskitt innehar romgruppen $Pm\bar{3}m$ og har dermed høyere symmetri enn den ordnede varianten. Dette er et resultat av uskjelelbare B' - og B'' -undergittere. Ordnete strukturer er som regel vanskelige å skille fra uordnede strukturer, spesielt dersom graden av orden er ufullstendig.

I tillegg til størrelse, størrelsesforhold, ladning og polariseringegen-

skaper til B-kationene, er temperatur ved dannelsen av perovskitten, sint-ringstid og syntesemetode faktorer som antas å spille en rolle for graden av orden. Imidlertid er mekanismene bak langtrekkende orden i doble perovskitter foreløpig ikke fullstendig kartlagt ettersom det er gjort få systematiske undersøkelser av dette. Det antas at størrelsen på A-kationet ikke har stor betydning for graden av orden foruten for perovskitter med romgruppe $Fm\bar{3}m$. Oksidasjonstilstand påvirker graden av orden, men også på dette området mangler systematiske studier.

En romgruppe som innebærer en langtrekkende kation-orden og vippede BX_6 oktaedre er den monokline $P2_1/n$. Felles for de ordnede perovskittene med denne romgruppen er at $B'X_6$ og $B''X_6$ oktaedrene har forskjellige vippevinkler og det er foreslått at det minste oktaederet roterer mer enn det større. I likhet med perovskitter i romgruppen $Pbnm$ betraktes A-kationet i perovskitter med romgruppe $P2_1/n$ som 8-koordinert i stedet for 12-koordinert.

2.2 Defektkjemi

Teorien bak defektkjemi er hentet fra *Defects and transport in crystalline solids* av Norby og Kofstad [10] om annet ikke er oppgitt.

Defekter og notasjon

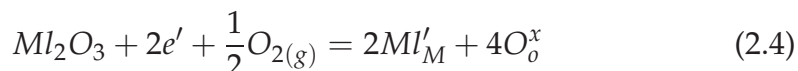
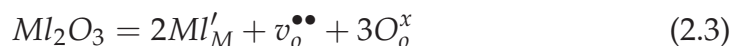
Ved temperaturer over 0 K vil stukturen til et materiale alltid avvike fra den ideelle, altså inneha strukturelle defekter. Defektene kan være 0-, 1-, 2-, og 3-dimensjonale. De 0-dimensjonale defektene kan deles opp i punktdefekter (atomfeil ved en atomplass), elektroniske defekter (lokaliserde eller delokaliserte elektroner og hull) og klasedefekter (samling av punktdefekter). Et eksempel på 1-dimensjonale defekter er dislokasjoner, mens 2-dimensjonale defekter eksempelvis er korn grenser. 3-dimensjonale defekter sees gjerne på som utfellinger av en sekundærfase eller porer. Dislokasjoner og klasedefekter vil ikke bli videre omtalt i denne oppgaven.

I ioniske forbindelser innebærer en defektreaksjon ofte punktdefekter og elektroniske defekter, som kan beskrives med Kröger-Vink notasjon.

Et avvik fra den ideelle strukturen beskrives med notasjonen A^q_s , der A er det kjemiske specie, s er gitterplassen og q er den effektive ladningen. Vakanser, som er en tom plass der det skulle ha vært et atom, betegnes med v , mens en interstitiell plass, som er en i utgangspunktet tom plass som likevel besittes av et atom, betegnes med en i . Effektiv positiv, nøytral og negativ ladning betegnes med henholdsvis \bullet , x og $'$.

Defekter i oksider

I et oksid vil i prinsippet alle typer defekter kunne dannes, men noen vil dannes i større grad enn andre, basert på hvor energetisk gunstig dannelsen av den aktuelle defekten er. Defekter som dannes i den støkiometriske forbindelsen uten reaksjon med omgivelsene kalles intrinsiske, mens defekter som dannes ved reaksjon med omgivelsene og dermed skaper ustøkiometri kalles ekstrinsiske. Doping er et eksempel på ekstrinsisk dannelsen av defekter. Ved doping introduseres et fremmedatom, for eksempel et kation, i strukturen. Dersom det introduserte atomet har en annen valens enn atomet, hvis plass det okkuperer, kalles doping heterovalent. Heterovalent doping kan igjen deles opp i akseptordoping og donordoping, der dopanten har henholdsvis lavere og høyere valens enn atomet de substituerer. Dopanten får da en effektivt negativ eller positiv ladning, og denne ladningen kompenseres av dannelsen av motsatt ladede defekter, som vist i reaksjon 2.3, eller annihilering av likt ladede defekter, som vist i reaksjon 2.4, for et oksygenfattig oksid MO_{2-x} .



Dersom det tilsettes mindre dopant enn løselighetsgrensen i materialet, vil dopingkonsentrasjonen holde seg konstant. Tilsettes det derimot mer dopant enn løselighetsgrensen, vil gjerne utfellinger av dopanten finnes i korngrenser eller overflater og være i likevekt med den løste dopanten. Likevekten varierer med temperaturen og kan også variere med oksygenpartialtrykket. Imidlertid krever diffusjon mellom løst dopant og utfellinger gjerne høy temperatur. Doping betraktes dermed som frosset

inn ved lavere temperaturer, slik at konsentrasjonen kan tilnærmes å være konstant.

2.2.1 Defekters likevekt og termodynamikk

En reaksjon, for eksempel dannelse av defekter, kan generelt skrives som gitt i reaksjon 2.5.



Med bakgrunn i massevirkningsloven kan likevektskonstanten for reaksjonen gitt i reaksjon 2.5 uttrykkes ved likning 2.6, der aktiviteten, a , for faste stoffer kan forenkles til molbrøk dersom defektkonsentrasjonen antas å være lav.

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.6)$$

Med utgangpunkt i et lukket system kan likevektskonstanten også uttrykkes som en funksjon av entalpi og entropi, som gitt i likning 2.7, der ΔH^0 og ΔS^0 er henholdsvis standard entalpi- og entropiforandring.

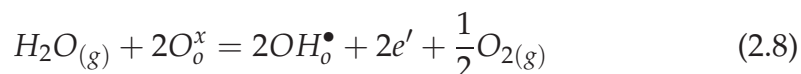
$$K = K^0 \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad (2.7)$$

De to forskjellige uttrykkene for likevektskonstanten, gitt ilikningene 2.6 og 2.7, kan settes lik hverandre, og dermed kan ukjente defektkonsentrasjoner beregnes som funksjon av temperatur under gitte elektronøytralitetsbetingelser.

2.2.2 Hydrogen i oksider

Hydrogen eksisterer både som nøytralt, anion og kation, avhengig av forbindelsen det er en del av. I oksider vil det alltid være løst hydrogen fra omgivelsene i varierende grad. Løst i oksider vil et hydrogen vanligvis i møte med det mer elektronegative oksygenet gi fra seg et elektron og bli et proton, dermed opptrer det som en donor. Protonene vil ikke okkupere en gitterplass eller interstitiell plass, men tiltrekkes anionets elektronsky. Dermed kan protonet betraktes som en hydroksidgruppe, OH^- [4], eller som OH^\bullet_o i Kröger-Vink notasjon. Det er også vanlig å

betegne den protoniske defekten som H^\bullet_i . Dette for å indikere antagelsen om at protonet alene transporteres gjennom materialet ved og overføres mellom naboliggende oksygenioner. I likevekt med vann kan dannelse av protoniske defekter i et oksid eksempelvis skje gjennom reaksjon 2.8.



Fra reaksjon 2.8 kan det sees at de effektivt positive protoniske defektene kompenseres av effektivt negative elektroner. Elektronøytralitetsuttrykket (ladningsbalansen) for reaksjonen vil da indikere at en effektivt negativ akseptordopant vil øke konsentrasjonen av protoniske defekter og redusere konsentrasjonen av elektroner. Dannelse av protoniske defekter kan også skje gjennom dissosiativt opptak av vann, gitt i reaksjon 2.9.



Reaksjon 2.9 gir et tosidig bilde av oksygenvakansenes rolle i forhold til de protoniske defektene. Oksygenvakansene kan sees på som en forutsetning for dannelse av protoniske defekter, men også som en konkurrerende defekt i forhold til protonene. Hvilke av disse bildene som gir det mest riktige bildet er det uenighet om, imidlertid impliserer reaksjon 2.9 at oksider som viser protonledningsevne også vil vise oksygenioneledning ved fravær av vann. Reaksjonsentalpien, ΔH_{hydr}^0 , for reaksjon 2.9 er som oftest negativ og dermed eksoterm. Ved dannelse av protoniske defekter gjennom dissosiativt opptak av vann vil de protoniske defektene ofte dominere ved lave temperaturer mens oksygenvakanser dominerer ved høyere temperaturer, men som det fremgår av likevektsuttrykket gitt i likning 2.7 avhenger dette også av entropiforandringen.

2.2.3 Defekter i LaScO₃

Ettersom perovskittstrukturen er en tettpakket struktur er vakansdannelse gunstig i LaScO₃. I likevekt med gass kan det dannes oksygenvakanser ved lavt oksygenpartialtrykk, som vist i reaksjon 2.10, og metallvakanser ved høyt oksygenpartialtrykk, som vist i reaksjon 2.11. Alternativt kan re-

aksjon 2.12 brukes til å beskrive defektsituasjonen ved høyt oksygenpartialtrykk.

$$O_o^x = v_o^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad (2.10)$$

$$\frac{3}{2}O_{2(g)} = v_{La}''' + v_{Sc}''' + 3O_o^x + 6h^\bullet \quad (2.11)$$

$$v_o^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = O_o^x + 2h^\bullet \quad (2.12)$$

Dannelse av protoniske defekter i perovskitter skjer i hovedsak gjennom dissosiativt opptak av vann, som vist i reaksjon 2.9. Løsing av CaO i LaScO₃ er vist i reaksjon 2.13.

$$SrO + \frac{1}{2}Sc_2O_3 = Ca'_{La} + Sc^x_{Sc} + \frac{5}{2}O_o^x + \frac{1}{2}v_o^{\bullet\bullet} \quad (2.13)$$

Den totale elektronøytraliteten for akseptordopet LaScO₃ er da gitt ved likning 2.14, der n og p er konsentrasjonene av henholdsvis elektroner og hull, og dopantkonsentrasjonen, [Ca'_{La}], regnes som konstant.

$$p + 2[v_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^\bullet] = n + 3[v_M'''] + [Sr'_{La}] \quad (2.14)$$

Konsentrasjon av defekter som funksjon av oksygenpartialtrykk i La_{0,9}Sr_{0,1}ScO₃

Reaksjonene for dannelse av oksygenvakanser og opptak av vann brukes for å bestemme defektenes avhengighet av oksygenpartialtrykk. Ved høye oksygenpartialtrykk taes det utgangspunkt i dannelse av metallvakanser. Likevektskonstanten for dannelse av oksygenvakanser (reaksjon 2.10) og metallvakanser (likning 2.11) er gitt i henholdsvis likningene 2.15 og 2.16, mens likevekten for dissosiativt opptak av vann (reaksjon 2.9) er gitt i likning 2.17. I tillegg gjelder likning 2.18 for intrinsisk ionisering av elektroniske defekter. Fullstendig utledning er gitt i vedlegg A.1.

$$K_{v_o^{\bullet\bullet}} = \frac{[v_o^{\bullet\bullet}]n^2pO_2^{1/2}}{[O_o^x]} \quad (2.15)$$

$$K_{v_M'''} = \frac{[v_{La}'''][v_{Sc}'''][O_o^x]^3h^6}{pO_2^{3/2}} = \frac{[v_M''']^2h^6}{pO_2^{3/2}} \quad (2.16)$$

$$K_{hydr} = \exp \frac{\Delta S_{hydr}^0}{R} \exp \frac{-\Delta H_{hydr}^0}{RT} = \frac{[OH_o^\bullet]^2}{[v_o^{\bullet\bullet}][O_o^x]p_{H_2O}} \quad (2.17)$$

$$K_i = np \quad (2.18)$$

Under gitte grensebetingelser fåes et elektronøytralitetsuttrykk for de dominerende defektene, som innsatt i likningene 2.15 og 2.16 gir konsentrasjonene av disse ved henholdsvis lave og høye oksygenpartialtrykk. Videre brukes likningene 2.15-2.18 til å beregne konsentrasjonene av minoritetsdefekter. Det tas utgangspunkt i tørr atmosfære, altså vil protonene være minoritetsdefekter over hele oksygenpartialtrykkspennet som dekkes. Dette utgangspunktet velges fordi det er rimelig å anta at protoner er minoritetsdefekter ved tørr atmosfære. Ved våt atmosfære kan det imidlertid ikke sies sikkert at alle oksygenvakanser danner protoniske defekter, som er en nødvendig antagelse for å beregne oksygentrykkavhengigheten. Utgangspunktet i en tørr atmosfære vil bare påvirke defektens pO_2 under sterkt reduserende eller sterkt oksiderende betingelser.

Tabell 2.1 gir oksygentrykkavhengighetene av defektene under de dominerende elektronøytralitetene. Metallvakanser er utelatt ved de laveste oksygenpartialtrykkene fordi konsentrasjonen av disse defektene her blir mye mindre enn konsentrasjonene av de andre defektene. Figur 2.2(a) gir en skisse av hvordan konsentrasjonene av defektene varierer med oksygenpartialtrykket i et såkalt brouwerdiagram.

Tabell 2.1: Oksygentrykkavhengighet ved forskjellige elektronøytralitetsbetingelser for defekter i akseptordopet $LaScO_3$

Dominerende elektronøytralitet	pO ₂ -avhengighet for [defekter]				
	h^\bullet	e'	$v_o^{\bullet\bullet}$	OH_o^\bullet	v_M'''
$2[v_o^{\bullet\bullet}] = n$	$pO_2^{1/6}$	$pO_2^{-1/6}$	$pO_2^{-1/6}$	$pO_2^{-1/12}$	-
$[Sr'_{La}] = 2v_o^{\bullet\bullet}$	$pO_2^{1/4}$	$pO_2^{-1/4}$	konstant	konstant	-
$p = [Sr'_{La}]$	konstant	konstant	$pO_2^{-1/2}$	$pO_2^{-1/4}$	$pO_2^{3/4}$
$p = 3[v_M''']$	$pO_2^{3/16}$	$pO_2^{-3/16}$	$pO_2^{-3/16}$	$pO_2^{-3/32}$	$pO_2^{3/16}$

Konsentrasjon av defekter som funksjon av vanndamptrykk i $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$

Det taes utgangspunkt i reaksjonen for dannelselse av protoniske defekter (reaksjon 2.9) med det tilhørende likevektsuttrykket (likning 2.17) for beregning av defekter som funksjon av vanndamptrykk. Under gitte grensebetingelser fåes et elektronøytralitetsuttrykk for de dominerende defektene, som innsatt i likningene 2.17 gir konsentrasjonene av disse ved henholdsvis lave og høye vanndamptrykk. Videre brukes likningene 2.15 og 2.18 til å beregne konsentrasjonene av minoritetsdefekter. Vanndampavhengigheten vil beregnes i reduserende atmosfære. Fullstendig utledning er gitt i vedlegg A.2

Tabell 2.2 gir vanndampavhengighetene av defektene under de dominerende elektronøytralitetene.

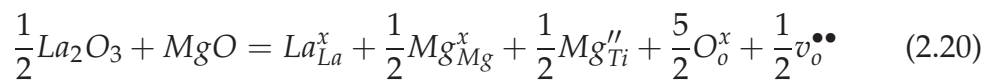
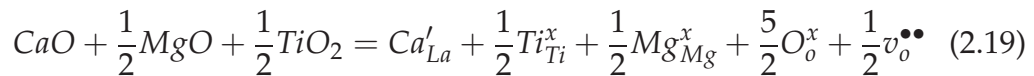
Tabell 2.2: Vanndampavhengighet ved forskjellige elektronøytralitetsbetingelser for defekter i akseptordopet LaScO_3

Dominerende elektronøytralitet	pH ₂ O-avhengighet for [defekter]			
	h^\bullet	e'	$v_o^{\bullet\bullet}$	OH_o^\bullet
$2[v_o^{\bullet\bullet}] = [Sr'_{La}]$	konstant	konstant	konstant	$pH_2O^{1/2}$
$[OH_o^\bullet] = [Sr'_{La}]$	$pH_2O^{-1/2}$	$pH_2O^{1/2}$	pH_2O^{-1}	konstant

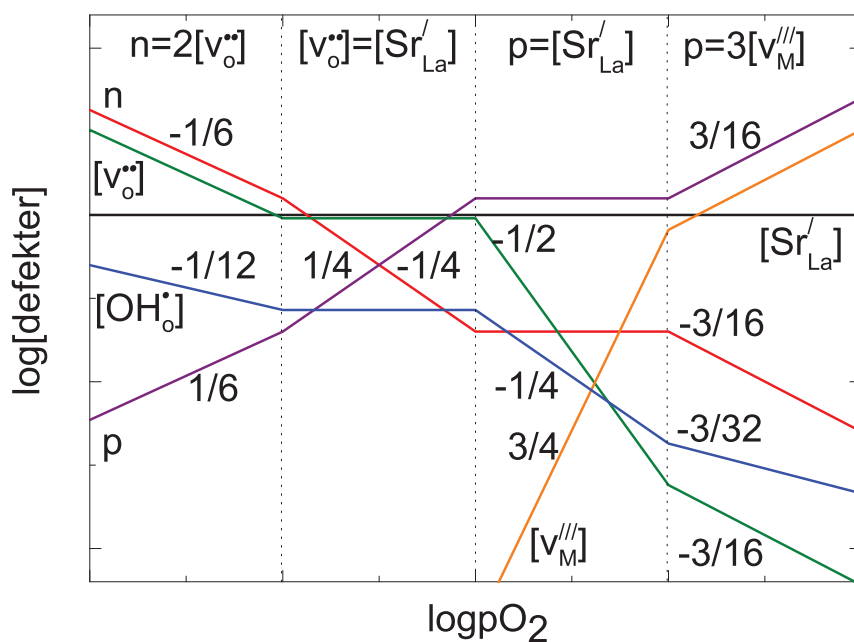
Figur 2.2(b) skisserer hvordan konsentrasjonene av defektene varierer med vanndamptrykk i et såkalt brouwerdiagram.

2.2.4 Defekter i $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mg}_{0,5+y}\text{Ti}_{0,5-y}\text{O}_3 - \delta$

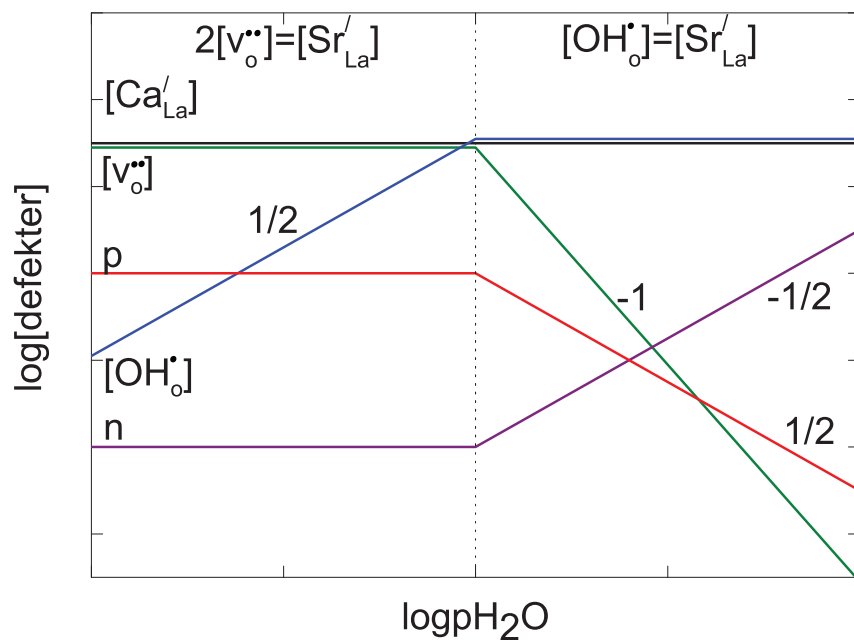
Akseptordoping av $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ beskrives med likningene 2.19 og 2.20 for henholdsvis A- og B-plassdoping.



Defektsituasjonen for akseptordopet $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ vil bli som for akseptordopet LaScO_3 . Konsentrasjonene av defektene vil dermed følge samme avhengighet av oksygenpartialtrykk og vanndamptrykk som vist i henholdsvis figur 2.2 for LaScO_3 .



(a)



(b)

Figur 2.2: Brouwerdiagram for Sr-dopet LaScO₃. (a) viser konsentrasjon av defekter som funksjon av oksygenpartialtrykk mens 2.2(b) viser konsentrasjon av defekter som funksjon av vanndamptrykk.

2.3 Elektrisk ledningsevne

Teorien bak elektrisk ledningsevne er hentet fra *Defects and transport in crystalline solids* av Norby og Kofstad [10] om annet ikke er oppgitt.

2.3.1 Aktivert hopp teori

I aktivert prosess må en energibarriere overstiges for at prosessen, for eksempel diffusjon eller elektrisk ledning, skal finne sted. Et eksempel er fri protontransport, der et proton som er sterkt lokalisert til elektronets elektronsky overføres til naboliggende oksygenioner. For at dette skal skje må protonet løsnes fra oksygenionets elektronsky, og energien som kreves for dette utgjør energibarrieren. Ved toppen av energibarrieren er protonet i en aktivert tilstand. Hastigheten for overføring over energibarrieren er gitt ved likning 2.21, der ΔH_m mobilitetsentalpien og ΔS_m er mobilitetsentropien.

$$\omega = v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{RT}\right) \quad (2.21)$$

Den preeksponensielle, v , er gitt likning 2.22, der α er en struktur- og mekanismeavhengig faktor, a er en gitterparameter og M er den reduserte massen.

$$v = \alpha/a \sqrt{\Delta H_m/M} \quad (2.22)$$

Likning 2.21 inngår i uttrykket for diffusjon, som kombinert med Nernst-Einsteinrelasjonen (likning 2.23) gir et uttrykk for mobilitet for en aktivert hopp prosess, gitt i likning 2.24.

$$D_i = u_i \frac{kT}{z_i e} \quad (2.23)$$

$$u_i = u_{0,i} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_{mob,i}}{RT}\right) \quad (2.24)$$

Diffusjon av atomer og ioner i kondenserte faser skjer gjennom aktivert prosess, men for elektroner er dette begrenset til små polaroner. Det antas at de transporterte partiklene ikke gjennomgår interaksjoner med hverandre.

2.3.2 Transport i elektrisk felt

I et elektrisk felt, E , virker en kraft på ladede partikler som gitt i likning 2.25.

$$F = -z_i e \frac{d\phi}{dx} = z_i e E \quad (2.25)$$

Dermed er det elektriske feltet drivkraften for transport av ladede partikler.

Strømtettheten, i_i , for en partikkel, i , er gitt ved likning 2.26, der e_i , c_i , u_i er henholdsvis partikkelens ladning, konsentrasjon og ladningsmobilitet.

$$i_i = z_i e c_i u_i E = \sigma_i E \quad (2.26)$$

Ledningsevnen for partikkelen blir da som gitt i likning 2.27.

$$\sigma_i = z_i e c_i u_i \quad (2.27)$$

Ved å sette inn for mobiliteten fåes et nytt uttrykk for ledningsevnen, gitt i likning 2.28, der σ_0 er en preeksonensiell konstant og H_{mob} er aktiveringsentalpien for transport.

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_{mob,i}}{RT}\right) = z_i e c_i u_{0,i} \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_{mob,i}}{RT}\right) \quad (2.28)$$

Partiellledningsevnen følger da en arrenhiustype temperaturavhengighet og den naturlige logaritmen til σT som funksjon av $1/T$ vil dermed gi en rett linje med stigningstall lik H_{mob}/R og krysning med x-aksen ved σ_0 .

Dersom flere forskjellige ladningsbærere bidrar til materialets totalledningsevne, er materialets totalledningsevne som gitt i likning 2.29.

$$\sigma = \sum_i \sigma_i \quad (2.29)$$

Forholdet mellom partialledningsevnen σ_i og totalledningsevnen σ er gitt ved likning 2.30 og kalles transportallet til partikkel i , t_i .

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} \quad (2.30)$$

2.3.3 Isotopeffekt

Teori for modeller for isotopeffekt er hentet fra Nowick og Vaysleyb [11], om annet ikke er oppgitt.

Modeller for isotopeffekt

Dersom et materiale viser protonledningsevne vil ledningsevnen være lavere for deuterium enn for protoner. Dette kalles isotopeffekt, og noen av modellene for isotopeffekt vil her omtales.

En modell kalles klassisk isotopeffekt. For klassisk teori gjelder likning 2.21 for hoppefrekvensen. Denne avhenger av den reduserte massen, $(m_H + m_D)/m_H m_D$, og forholdet mellom den preeksponensielle for protonmobilitet og deuteriummobilitet, $u_{0,H}/u_{0,D}$, blir da omtrent $1/\sqrt{2}$. I følge klassisk teori er mobilitetsentalpien for de to isotopene like.

En annen modell er den semiklassiske isotopeffekten. I semiklassisk teori tas det hensyn til at de to isotopene har forskjellig grunntilstand. Forholdet mellom den preeksponensielle faktoren for mobilitet for isotopene blir som ved klassisk teori, men i tillegg forventes mobilitetsentalpien for deuterium å være 0,055 eV (5,3 kJ/mol) høyere enn for protoner. Det antas imidlertid at denne energibarrieren kan reduseres for protoner i dynamiske gittere, slik at mobilitetsentalpien for deuterium kan være mindre enn 0,055 eV høyere enn energibarrieren for protoner.

I tillegg til klassisk og semi-klassisk teori finnes flere modeller som bygger på kvantemekanikk. Disse vil imidlertid ikke forklares i denne oppgaven.

Beregning av transporttall ved klassisk modell

Under forutsetningen at mobilitet av hydrogenisotopene følger klassisk modell kan protontransporttallet beregnes [12, 13].

Forholdet, β , mellom protonledningsevnen, σ_{pr} , og deuteriumsledningsevnen, σ_{de} , er definert som gitt ved likning 2.31.

$$\beta \equiv \sigma_{pr}/\sigma_{de} = (m_{pr}/m_{de})^{-1/2} \quad (2.31)$$

En tilsynelatende isotopeffekt, α , er gitt ved likning 2.32.

$$\alpha = \frac{\sigma_{ox} + \sigma_{pr}}{\sigma_{ox} + \sigma_{de}} \quad (2.32)$$

Som det kan sees av likning 2.32 vil α tilsvare totalledningsevnen i protonholdig atmosfære dividert med totalledningsevnen i deuteriumholdig

atmosfære. Protontransporttallet, t_{pr} , er gitt ved α og β , som vist i likning 2.33.

$$t_{pr} = \frac{(1 - \alpha)\beta}{(a - \beta)\alpha} \quad (2.33)$$

2.4 Impedansspektroskopi

Teori for impedansspektroskopi er hentet fra *Electrical measurements* [14] av Norby om annet ikke er nevnt.

2.4.1 Vekselstrøm og vekselspanning

Vekselstrøm og -spanning er i motsetning til likestrøm og -spanning ikke konstant over tid. Den sinusoidale spenningen er gitt ved likning 2.34, der ω er vinkelfrekvensen og er relatert til frekvensen, f , gjennom $\omega = 2\pi f$, og U_0 er amplituden.

$$U = U_0 \sin \omega t \quad (2.34)$$

Med påsatt vekselspanning oppstår en vekselstrøm, gitt i likning 2.35, og vekselstrømmens frekvens blir som for vekselspanningens. Vekselstrømmens amplitude og fasevinkel kan derimot variere fra vekselspanningens, der fasevinkelen er forskøvet med en verdi, θ .

$$I = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (2.35)$$

2.4.2 AC impedans

I impedansspektroskopi måles impedansen til et materiale ved vekselstrøm under en påsatt vekselspanning for et gitt frekvensintervall. Dette gir både et reelt og et imaginært bidrag til motstanden. Den reelle delen gir transport av ladningsbærere og kalles resistans, R , mens den imaginære delen gir midlertidig lagring av ladningsbærere og kalles reaktans, X .

Den totale impedansen, Z , kan sees på som en todimensjonal vektor med en reell x-komponent og en imaginær y-komponent som vist i likning

2.36.

$$Z^* = Z' + jZ'' = R + jX \quad (2.36)$$

Den inverse av impedans er admittans, $Y^* = 1/Z^*$, og består av en reell komponent, konduktansen G , og en imaginær komponent, susceptansen B . Et samlebegrep som omfatter både impedans og admittans er Immitans, I^* . Relasjonen mellom admittans, resistans og reaktans er gitt i likning 2.37, mens relasjonen mellom impedans, konduktans og susceptans er gitt i likning 2.38.

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{R}{R^2 + X^2} - \frac{jX}{R^2 + X^2} \quad (2.37)$$

$$Z^* = \frac{1}{Y^*} = \frac{G}{G^2 + B^2} - \frac{jB}{G^2 + B^2} \quad (2.38)$$

Fra likningene 2.37 og 2.38 kan det sees at dersom alle imaginære bidrag er lik null gjelder det at $G=1/R$, som for ved likespenning.

2.4.3 Passive kretselementer

Komponentene i et polykrystallinsk materiale kan representeres ved elektriske kretselementer. Det er gjerne bulk og korngrenser som er interessante med hensyn på et materiales ledningsevne. Det finnes både passive og aktive kretselementer, men det er kun passive kretselementer som vil behandles i denne oppgaven.

Resistor

En resistor representerer en langtrekkende transport av ladningsbærere og en ideell resistor har ingen faseforskyvning mellom strøm og spenning, det vil si $\theta = 0$. Resistansen for en resistor er gitt i likning 2.39 og består kun av et reellt bidrag. Det kan sees at motstanden fra en resistor er uavhengig av frekvensen.

$$R = \frac{U}{I} = \frac{U_0 \sin \omega t}{I_0 \sin \omega t} = \frac{U_0}{I_0} \quad (2.39)$$

Spole

En ideell spole er en oppkveilet lengde av en leder med null motstand. Fra en spole vil det settes opp et omliggende magnetfelt som induserer en vekselspanning over spolen. Denne vekselspanningen vil være like stor, men motsatt rettet som den vekselspanningen som i utgangspunktet ble satt over spolen. For en spole gjelder det at spenningen er faseforskyvet $\frac{\pi}{2}$ i forhold til stømmen. Spolens induktive resistans er gitt i likning 2.40, der L er induktans gitt i Henry, H, og kun består av et imaginært bidrag.

$$R_L = \omega L \quad (2.40)$$

Kondensator

En kondensator består av en ideell isolator mellom to ledere som kan lades ved påsatt spenning. Ofte fremstilles kondensatoren som to parallelle plater separert av vakuum eller et dielektrika. Ved påsatt spenning vil ladning strømme mot platene slik at de blir motsatt ladet, og det vil da oppstå en elektrostatiske tiltrekning mellom platene. Slik kan kondensatoren lagre en viss mengde ladning. Kondensatorens kapasitans har enheten Farad, F , og er gitt i likning 2.41, der Q er ladning i Coulomb.

$$C = \frac{Q}{U} \quad (2.41)$$

Dersom et polariserbart medium plasseres mellom de to platene kondensatoren består av, vil dipolene i dette mediumet orienteres slik at feltet mellom platene blir depolarisert. Dermed kan kondensatoren lagre mer ladning per spenning, og kapasitansen øker. Kapasitansen blir da som gitt i likning 2.42, der ϵ_0 er permittiviteten i vakuum og ϵ_r er den relative permittiviteten i mediumet. A og d er henholdsvis arealet til platene og avstanden mellom dem.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.42)$$

For en kondensator gjelder det at vekselstrømmen er faseforskyvet $\frac{\pi}{2}$ i forhold til den påsatte vekselspanningen. Den kapasitive resistansen er gitt i likning 2.43 og består kun av et imaginært bidrag.

$$R_c = \frac{1}{\omega C} \quad (2.43)$$

Impedansmålinger

I impedansspektroskopi måles impedans over et spenn av frekvenser og slike målinger kalles impedanssveip. Sveipene fremstilles i et nyquistdiagram, der det reelle og den negative av det imaginære impedansbidraget ved hver målte frekvens plottes mot hverandre. Komponenter i prøven med forskjellig responstid vil tilegnes et kretselement etter hva slags prosesser som forekommer. Et kretselement, (RC), bestående av en parallellkoblet resistor og en kondensator, er et typisk kretselement som representerer komponenter i ioniske faststoffleder. Resistoren representerer den langtrekkende transporten av ladningsbærere mens kondensatoren, som kalles geometrisk kondensator, er et resultat av dipolene i materialet.

I et nyquistdiagram sees et (RC)-kretselement som en halvsirkel, der resistoren bidrar med den reelle komponenten, og kondensatoren med den imaginære. Hver halvsirkel har en karakteristisk frekvens, ω_0 , som gir toppunktet på halvsirkelen. Likning 2.44 gir relasjonen mellom den karakteristiske frekvensen, ledningsevne og dielektriske konstant [15].

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\frac{L}{\sigma A} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{L}} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.44)$$

Ved målinger av impedans som funksjon av temperatur benyttes ofte en konstant målefrekvens. Den karakteristiske frekvensens temperaturavhengighet resulterer derfor i en forflytning i den målte impedansen over halvsirkelene i kretsen. Dette kan føre til at bulkmotstand måles ved noen temperaturer, mens summen av bulk- og korngrensemotstand måles ved høyere temperaturer.

Ved impedansmålinger vil bulkmotstanden representeres som et gjennomsnitt av motstanden gjennom alle korn strømmen passerer, mens korngrensemotstanden representeres som et gjennomsnitt av motstanden gjennom alle korngrenser strømmen passerer. Dersom alle korn og korngrenser gjennom prøven var identiske, kunne korn og korngrenser beskrives med hvert sitt (RC)-element. Dette er imidlertid ikke tilfelle i en reell prøve der både størrelse og orientering varierer. Dermed varierer impedansen, og halvsirkelen framstår som nedtrykt som en følge av at kondensatoren ikke er ideell. En ikke-ideell kondensator beskrives med et kon-

stant faseelement (CPE), Q , og har impedans som gitt i likning 2.45, der n kan variere fra -1 til 1. Det konstante faseelementet oppfører seg som en ideell kondensator, en resistor og en induktor ved n lik henholdsvis 1, 0 og -1.

$$Z^* = (Y_0(j\omega)^n)^{-1} = (Y_0\omega^n \cos(\frac{n\pi}{2}) + jY_0\omega^n \sin(\frac{n\pi}{2}))^{-1} \quad (2.45)$$

Korn og korngrenser kan da beskrives med et konstant faseelement i parallell med en resistor. For et slikt kretselement er den karakteristiske frekvensen gitt ved likning 2.46, og kapasitansen blir da som i likning 2.47.

$$\omega_0 = (\frac{1}{Y_0 R})^{1/n} \quad (2.46)$$

$$C = \frac{1}{R\omega_0} = Y_0^{\frac{1}{n}} R^{\frac{1}{n}-1} \quad (2.47)$$

2.4.4 Mursteinsmodellen

Teori om mursteinsmodellen er hentet fra *The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate* av Haile (1998) [15].

En modell som ofte brukes for å beskrive et polykrystallinsk materiales elektriske egenskaper er mursteinsmodellen. Mikrostrukturen betraktes her som en matriks av kubiske korn, atskilt av flate korngrenser både i parallell og i serie med strømrretningen, som antas å gå fra elektrode til elektrode. Figur 2.3 viser en mursteinsmodell av en polykrystallinsk prøve, der L er prøvens lengde, A er prøvens tverrsnittareal, G er kornenes lengde og g er tykkelsen på korngrensene.

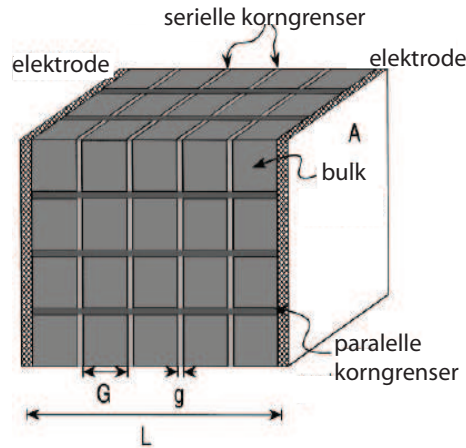
Dersom tykkelsen på korngrensene er mye mindre enn lengden av kornene vil den totale lengden og det totale arealet av alle serielle korngrenser være som i henholdsvis likning 2.48 og 2.49.

$$L_{\perp} = \frac{g}{G} L \quad (2.48)$$

$$A_{\perp} = A \quad (2.49)$$

For de parallelle korngrensene gjelder det at den totale lengden og det totale arealet er som gitt i likningene 2.50 og 2.51.

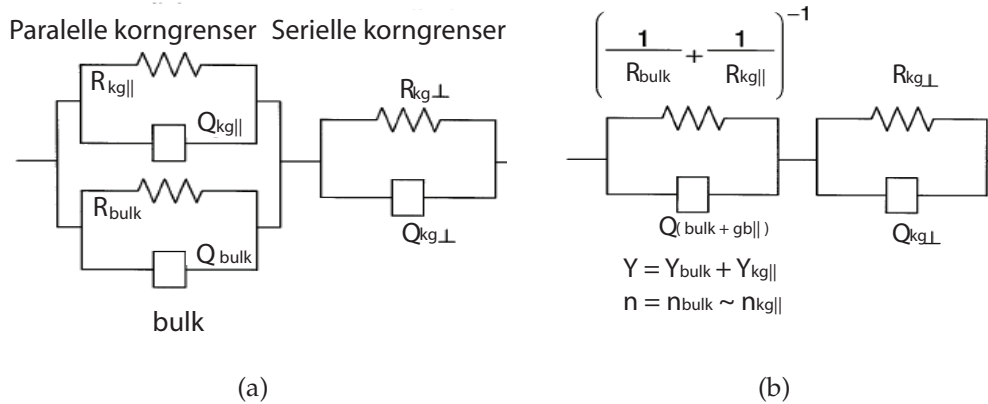
$$L_{\parallel} = L \quad (2.50)$$



Figur 2.3: Mursteinsmodell av en polykrystallinsk prøve [15].

$$A_{\parallel} = \frac{2g}{G} A \quad (2.51)$$

Dersom det antas at bulk, parallele- og serielle korngrenser hver kan beskrives med et (RQ)-kretselement, fåes en krets som vist i figur 2.4(a). Denne kretsen kan forenkles, som vist i figur 2.4(b).



Figur 2.4: Krets ved bruk av mursteinsmodell for bulk og korngrenser i en polykrystallinsk prøve [15]. (a) tar med alle komponenter mens (b) er forenklet for komponenter i parallell med hverandre

Ved å definere $\sigma_i = L/A(1/R_i)$ og under antagelsen at transport i parallele og serielle korngrenser drives av den samme mekanismen, kan

ledningsevnene representert ved de enkelte kretselementene fåes, gitt ved likningene 2.52 og 2.53.

$$\sigma_1 = \left(\frac{2g}{G}\sigma_{kg} + \sigma_{bulk}\right) \quad (2.52)$$

$$\sigma_2 = \left(\frac{G}{g}\sigma_{kg}\right) \quad (2.53)$$

Grensebetingelser

Mursteinsmodellen beskriver 3 mulige tilfeller og en kort gjennomgang av disse vil foretas.

$$\sigma_{bulk} > \sigma_{kg}$$

For tilfellet $\sigma_{bulk} > \sigma_{kg}$ vil den karakteristiske frekvensen være større for bulk og de parallelle korngrensene enn for de serielle korngrensene. Dersom ledningsevnene for bulk og korngrenser ikke avviker mer enn to størrelsesordener vil to halvsirkler observeres, der den første representerer bulk og parallelle korngrenser, mens den neste representerer serielle korngrenser. De parallelle korngrensene bidrar ikke til kapasitansen i stor grad på grunn av ugunstig geometri, og når $g \ll G$ bidrar de heller ikke i stor grad til ledningsevnen. Den første halvsirkelen kan dermed tilskrives bulk, og under de ovennevnte forutsetningene gjelder da 2.54 og 2.55.

$$C_1 \approx C_{bulk} = \frac{A}{L}\epsilon_{bulk}\epsilon_0 \quad (2.54)$$

$$C_1 \approx C_{kg\perp} = \frac{A}{L}\frac{G}{g}\epsilon_{kg}\epsilon_0 \quad (2.55)$$

Ettersom det antas at den dielektriske konstanten til bulk og korngrenser ikke varierer mye fra hverandre, $\epsilon_{bulk} \sim \epsilon_{kg}$, fåes likning 2.56.

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{g}{G} \quad (2.56)$$

Fra likning 2.56 kan dermed ledningsevnen i korngrensene finnes uten detaljerte kunnskaper om prøvens mikrostruktur ved å sette inn for $\frac{G}{g}$ i likning 2.53.

$$\sigma_{kg} > \sigma_{bulk}$$

For tilfellet $\sigma_{kg} > \sigma_{bulk}$ der $g/G \leq 10^{-2}$ vil den karakteristiske frekvensen være større for de serielle korn grensene enn for bulk og de paralelle korn grensene. Imidlertid vil bare en halvsirkel i praksis observers på grunn av tykkelsesforholdet mellom bulk og korn grenser. Dersom $\sigma_{gb}/\sigma_{bulk} \gg 1/2(G/g)$ vil denne halvsirkelen representere de paralelle korn grensene. Ved $\sigma_{gb}/\sigma_{bulk} \sim 1/2(G/g)$ representerer halvsirkelen både bulk og paralelle korn grenser, mens halvsirkelen i hovedsak representerer bulk ved $1/2(G/g)\sigma_{bulk} > \sigma_{kg} > \sigma_{bulk}$.

$$\sigma_{kg} \sim \sigma_{bulk}$$

For tilfellet $\sigma_{kg} \sim \sigma_{bulk}$ gjelder de samme likningene som for tilfellet $\sigma_{bulk} > \sigma_{kg}$. Den karakteristiske frekvensen for bulk og korn grenser vil imidlertid ikke alltid kunne skilles. Imidlertid vil ikke ledningsevnen fra denne halvsirkelen gi en større feil på mer enn omtrent 2 %.

Kapittel 3

Litteratur

I dette kapittelet skal et utvalg tidligere studier brukes til å forklare de viktigste faktorene som påvirker protonledning i perovskitter. Videre vil noen studier av protonledning i komplekse perovskitter belyses før en gjennomgang av relevante studier av de to forbindelsene LaScO_3 og $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, foretas.

3.1 Protonledning i perovskitter

3.1.1 Stabilitet

En ABO_3 -perovskitt kan reagere med sure eller amfotære gasser som for eksempel SO_3 , CO_2 og H_2O . Reaksjon mellom en ABO_3 -perovskitt og CO_2 er gitt i likning 3.1.



Stabiliteten for perovskitten i forhold til karbonatet avgjøres ettersom det er formasjon av perovskitten eller karbonatet som er mest gunstig i forhold til de binære oksidene. For stabiliteten til perovskitter i forhold til de binære oksidene rapporterer Kreuer om økende stabilitet i rekkefølgen cerater \rightarrow zirconater \rightarrow titanater, altså med minkende basisitet [16].

3.1.2 Opptak av protoner

For akseptordopede perovskitter antas det at protoniske defekter hovedsaklig dannes gjennom dissosiativt opptak av vann [3], gitt i reaksjon 3.2.



En perovskitts evne til å ta opp vann gjenspeiles i likevektskonstanten til reaksjon 3.2. Denne er gitt i likning 3.3.

$$K_{hydr} = \exp \frac{\Delta S_{hydr}^0}{R} \exp \frac{-\Delta H_{hydr}^0}{RT} = \frac{[OH_o^\bullet]^2}{[v_o^{\bullet\bullet}][O_o^x]p_{H_2O}} \quad (3.3)$$

De termodynamiske parameterene i likning 3.3 indikerer hvor eksoterm reaksjonen er, og dermed ved hvor høy temperatur de protoniske defektene kan være stabile i forhold til oksygenvakansene. Dette påvirker også konsentrasjonen av protoniske defekter.

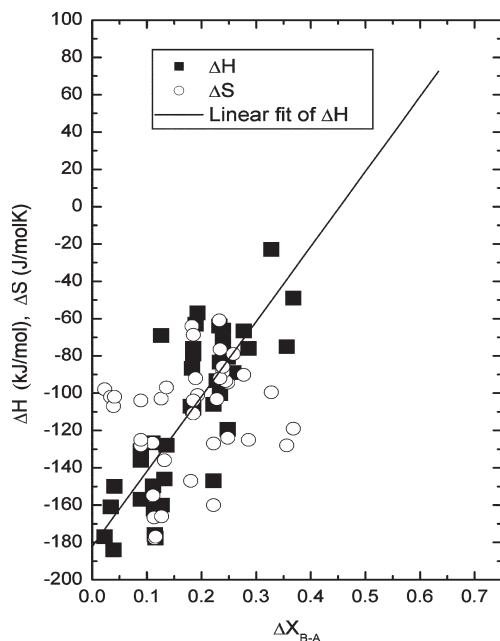
Basert på tidligere undersøkelser av utvalgte perovskitter trekker Kreuer [3] den slutningen at en mer negativ hydratiseringsentalpi observeres i rekkefølgen titanater \rightarrow niobater \rightarrow zirconater \rightarrow stannater \rightarrow cerater, altså med økende basisitet. Fordi dissosiativt opptak av vann kan sees på som en amfotær reaksjon, der oksidet opptrer som en syre ved adsorpsjon av et hydroksidion på en oksygenvakans og som en base ved hydratisering av et oksygenion, kan det virke overraskende at hydratiseringen øker med basisiteten til oksidet. Kreuer forklarer imidlertid denne trenden med at opptak av vann i oksider kan sees på som en todelt reaksjon, der en oksygenvakans først fylles med et oksygenion, for så og etterfølges av protonering av to oksygenioner. For perovskitter er det protoneringen av de to oksygenionene som gir variasjon i de termodynamiske parameterene fordi dannelsesentalpien for opptak av et oksygenion på en oksygenvakans er lav. Dermed vil et mer basisk oksid virke mer tiltrekkende for et proton og gi økt hydratisering av perovskitten.

Ettersom det ikke finnes noen eksakt måte å vurdere basisiteten til ternære oksider kvantitativt, blir det vanskelig å forutse hydratiseringsentalpier for perovskitter basert på basisitet. Norby et al. [4] viderefører Kreuers forslag ved å foreslå en sammenheng mellom oksidets elektronega-

tivitet og hydratiseringsentalpi. Norby et al. foreslår at mindre elektronegative kationer gir større ladningstetthet på oksygenionene, og dermed et mer basisk oksid som da vil ha en mer negativ hydratiseringsentalpi. For ABO_3 -perovskitter oppnåes imidlertid en bedre korrelasjon dersom forskjellen i Allred-Rochow elektronegativitet mellom A- og B-kationene, ΔX_{B-A} , benyttes. Det viser seg at det grovt sett finnes en lineær sammenheng mellom hydratiseringsentalpien til en perovskitt og ΔX_{B-A} , som gitt i likning 3.4.

$$\Delta H(\text{kJmol}^{-1}) = 400\Delta X_{B-A} - 180 \quad (3.4)$$

Figur 3.1 viser eksperimentelle verdier for hydratiseringsentalpien for noen perovskitter som funksjon av ΔX_{B-A} sammen med den empiriske korrelasjonen.



Figur 3.1: Eksperimentelle verdier av hydratiseringsentalpien for noen perovskitter som funksjon av forskjellen i elektronegativitet mellom A- og B-kationer, gjen-gitt fra Norby et al. [4].

Som det fremgår av figur 3.1 er det imidlertid stor spredning mellom den lineære sammenhengen gitt i likning 3.4 og de eksperimentelle verdiene. Dette kan skyldes kvaliteten på eksperimentelle data, eller at korrelasjonen er rent empirisk, slik at flere faktorer i virkeligheten må tas i betraktning. Fordi elektronegativitet er relatert til et atoms kovalente radius resulterer korrelasjon foreslått av Norby et al. [4] i en sammenheng mellom perovskitters toleransefaktor og hydratiseringsentalpi. Perovskitter med lavere toleransefaktor får da en mer negativ hydratiseringsentalpi, men denne korrelasjonen synes å være svakere enn korrelasjonen mellom elektronegativitet og hydratisering. En viderføring av den empiriske korrelasjonen foreslått av Norby et al. slår fast at denne også gjelder for $|\Delta X_{B-A}|$, altså i tilfeller der A-kationen er mer elektronegativt enn B-kationen, som er tilfellet for eksempel for PbZrO_3 [17].

De tilhørende hydratiseringsentropiene fra hydratiseringsentalpiene samlet av Norby et al.[4] viser seg å være $-120 \pm 40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, og ingen signifikant korrelasjon mellom hydratiseringsentropien og materialets egenskaper identifiseres. Dette forklares med at verdien stemmer overens med de empiriske forventninger fra tap av et gassmolekyl per reaksjon. Kreuer [3] rapporterer imidlertid om en korrelasjon mellom hydratiseringsentalpi og -entropi for noen kubiske eller nær-kubiske, i hovedsak Babaserte, perovskitter. Det viser seg at det er en lineær sammenheng som gir en mer negativ hydratiseringsentalpi i takt med en mer negativ hydratiseringsentropi, men en forklaring på denne observasjonen foreligger foreløpig ikke.

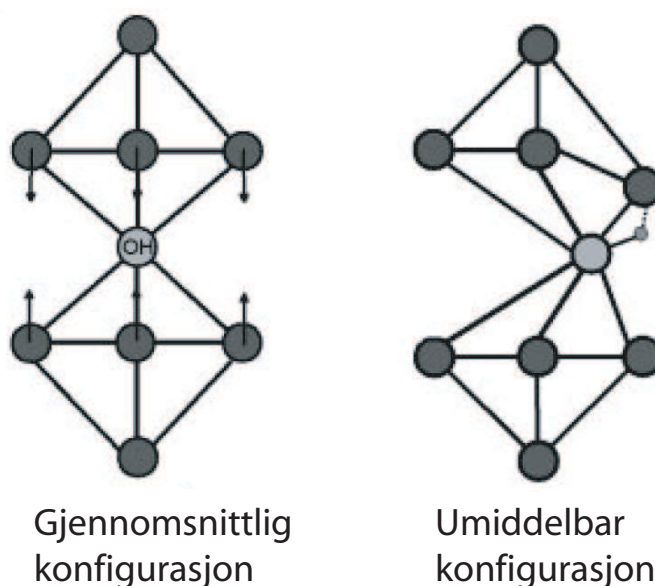
3.1.3 Protoners mobilitet

Protoner kan bevege seg i oksider gjennom Grotthusmekanisme, der protoner overføres mellom oksygenioner etterfulgt av reorientering av hydroksidioner, eller en fri proton mekanisme der protonet sitter på et større ion som beveger seg, for eksempel OH^- eller H_3O^+ . I perovskitter antas kun grotthusmekanismen å gi et signifikant bidrag til protontransporten [16, 18, 19].

Grotthusmekanisme

Dette underavsnittet vil basere seg på studier samlet av Kreuer [3] der annet ikke er nevnt.

Kreuer forklarer, basert på tidligere studier, at det er selve protonoverføringen i grotthusmekanismen som er det hastighetsbestemmende steget for protontransport i kubiske perovskitter [20]. Protonene er sterkt lokaliserte til oksygenionenes elektronsky, og betraktes som hydroksidioner. Den rotasjonelle diffusjonen har eksperimentelt og ved kvantemekaniske simuleringer vist seg å være rask, med lave energibarrierer sammenliknet med den totale energibarrieren for protonmobilitet [3, 18]. Samtidig indikerer IR-studier sterke hydrogenbindinger med omliggende oksygenioner, som vil være ugunstige for reorientering. Disse motstridende observasjonene forklares med et dynamisk oksygen-gitter. Avstandene mellom oksygenioner i perovskitter er større enn den avstanden som kreves for dannelselse av sterke hydrogenbindinger. Dermed vil systemets negative frie energi oppnådd ved dannelselse av hydrogenbindinger konkurrere med den positive frie energien oppnådd ved den nødvendige forvrengingen av gitteret for dannelselse av hydrogenbindinger. En kvantemekanisk simulering i kubisk BaCeO_3 viste at disse to bidragene til totalenergien var balansert ved avstander mellom oksygenionene på omtrent 250-300 pm. Når disse to bidragene er balansert vil den tilhørende energien ved korte og lange avstander mellom oksygenioner avgjøre systemets totale frie energi. Korte og lange avstander mellom oksygenionene er gunstige for henholdsvis protonoverføring og bryting av hydrogenbindinger, og systemets totale frie energi indikerer da sannsynligheten for hvilken av prosessene som forekommer. Simuleringer viser at en protonisk defekt danner korte, men forbigående, hydrogenbindinger med alle de omliggende oksygenionene. Over et tidsgjennomsnitt gir ikke dette noen stor reduksjon i $\text{O-H} \cdots \text{O}$ avstander, men over svært korte tidsintervaller kan umiddelbare, sterke hydrogenbindinger dannes. Et dynamisk oksygen-gitter er derfor gunstig for både protonoverføring og rotasjonell diffusjon, ettersom begge stegene kan forekomme ved forskjellig umiddelbare konfigurasjon. Figur 3.2 viser gjennomsnittlig og en umiddelbar konfigurasjon for oksygen-gitteret.



Figur 3.2: Gjennomsnittlig og umiddelbar gitterkonfigurasjon for et dynamisk oksygenlattice, modifisert fra [3].

Imidlertid er det ikke bare avstanden mellom oksygenioner som påvirker protonoverføring, men også hydroksidionets orientering. En lineær $\text{O-H} \cdots \text{O}$ binding har vist seg å være mest gunstig for protonoverføring. Simuleringer har imidlertid vist at protonet ikke befinner seg langs kanten av BO_6 -oktaederet, men litt utenfor. Dette skyldes elektrostatisk frastøtning mellom protonet og B-kationen, som da motarbeider en lineær $\text{O-H} \cdots \text{O}$ konfigurasjon. Denne barrieren kan imidlertid reduseres ved en forlenging av B-O bindinger, og dermed kan protonet bevege seg langs kanten av et forvrengt BO_6 -oktaeder. Av dette følger det at høy grad av kovalens mellom B-kationer og oksygenioner vil være ugunstig for protonoverføring [16]. Frastøtningen mellom protoner og B-kationer kan også føre til at en lineær $\text{O-H} \cdots \text{O}$ binding heller dannes mellom oksygenioner på naboliggende oktaedere enn oksygenioner på samme oktaeder, og protonoverføringen blir da interoktaedrisk heller enn intraoktaedrisk.

Utvidet aktivert hopp teori

Nowick et al. [21] gjengir i en oversiktsartikkel uttrykk for elektrisk ledningsevne av protoner i blant annet perovskitter. Med utgangspunkt i en aktivert hopp prosess, forklart i kapittel 2.3.1, kan den preeksponensielle faktoren for protonledningsevne uttrykkes ved likning 3.5, der z er antall retninger hvor et hopp kan forekomme, λ er hoppelengden (\sim O-O avstand), e er elementærladningen, c_{eff} er den effektive protonkonsentrasjonen, v er enhetscellevolumet, k er boltzmanns konstant og ν er vibrasjonsfrekvensen, for OH antatt å være 1×10^{14} Hz. Den effektive protonkonsentrasjonen er gitt ved $\sqrt{c_0/6}$, der c_0 er den totale protonkonsentrasjonen, og beskriver konsentrasjonen av frie protoner.

$$A = z\lambda^2 e^2 \nu_0 c_{eff} / 6vk \quad (3.5)$$

Den preeksponensielle faktoren for protonledningsevne er relatert til den preeksponensielle faktoren for protonmobilitet gjennom likning 3.6.

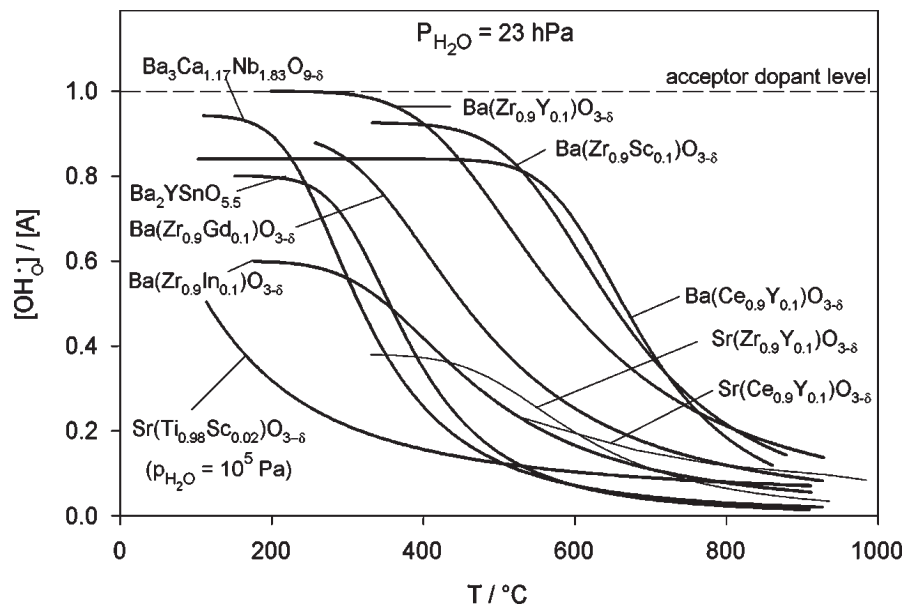
$$u_0 = A6v/ec_{eff} \quad (3.6)$$

Det er blitt funnet at når masseforholdet mellom den mobile partikkelen og gitteratomet er veldig liten, som for et hydroksidion, må en såkalt *sticking factor* tilføyes hastighetsraten for overføring gjennom aktivert prosess. Denne faktoren angir sannsynligheten for at en partikkel blir værende på den andre siden av energibarrieren etter et hopp. Det viser seg at denne sannsynligheten er omtrent 0,1 for perovskitter.

3.1.4 Effekt av symmetrireduksjon på protonledningsevne

For perovskitter påvirkes hydratiseringsentalpien av symmetrireduksjon ettersom symmetrireduksjon kan skape to ulike oksygenplasser. Som en følge av forskjellige vekselvirkninger med kationene, og da spesielt vekselvirkninger med A-kationet, får de to oksygenplassene ulik elektrontetthet [20]. Ulik elektrontetthet på oksygenionene gir forskjellig basisitet, og den ene plassen blir da mer gunstig for protoner enn den andre [20, 18].

En konsekvens av dette er at mulige plasser for protoner i praksis reduseres. Figur 3.3 viser metningsgrensen for opptak av vann som funksjon av temperatur for noen perovskitter.

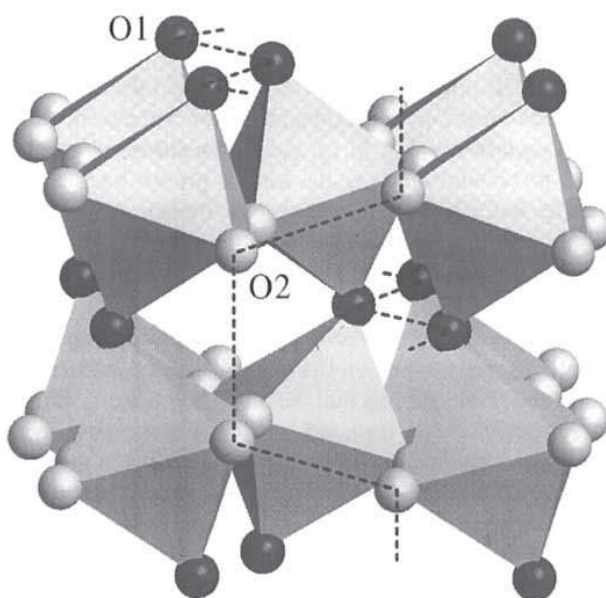


Figur 3.3: Hydratiseringsisobarer for noen utvalgte perovskitter, gjengitt fra [3].

Selv om det blir færre plasser for protonet ved redusert symmetri kan det likevel se ut som det ene oksygenionet blir desto mer gunstig for protoner. Korrelasjonen utledet av Norby et al. [4], forklart i avsnitt 3.1.2, har den konsekvensen at hydratiseringsentalpien også vil bli mer negativ med lavere toleransefaktor, og dermed kan det se ut til at lavere toleransefaktor er gunstig for hydratisering av perovskitter. Denne sammenhengen er imidlertid svakere enn sammenhengen mellom hydratiseringsentalpi og ΔX_{B-A} . Dette kan muligens ha sammenheng med at toleransefaktor ikke nødvendigvis gir en god indikasjon på symmetri.

Dannelse av to ulike oksygenplasser ved lavere symmetri påvirker også protonmobiliteten ved at denne reduseres. Münch et al. [18], Gomez et al. [22] og Islam et al. [23] forklarer ved bruk av beregningsbaserte metoder mobilitetsreduksjonen ved at protonoverføring og reorientering i

større grad blir to konkurrerende prosesser. Dersom det mer basiske oksygenionet kalles O1, og det mindre basiske O2, vil det være slik at protonkonsentrasjonen på O1 er større enn på O2. Dette øker energibarrieren for protonoverføring mellom O1 og O2, mens barrieren for reorientering minsker. Samtidig reduseres energibarrieren for protonoverføring mellom O1 oksygenionene, mens barrieren for reorientering øker. Totalt sett blir det da protonoverføringen mellom O1 og O2 som anses å være det hastighetsbestemmende steget. Protonoverføring mellom O1 og O2 oksygenioner er alltid intraoktaedriske, mens overføring mellom O1 oksygenioner er interoktaedriske. Protonoverføring mellom O2 oksygenioner kan være både inter- og intraoktaedriske, men ettersom O2 oksygenionene er ugunstige for protoner vil ikke transport mellom disse oksygenionene være dominerende. En perovskitt med lav symmetri kan dermed være dominert av interoktaedrisk protontansport. Intraoktaedrisk transport er tredimensjonal, mens interoktaedrisk transport er endimensjonal, og perovskitten får da lavere protonmobilitet [18, 23]. Figur 3.4 viser interoktaedrisk diffusjonsvei for protoner i SrCeO_3 .



Figur 3.4: Interoktaedrisk diffusjonsvei for protoner i SrCeO_3 , gjengitt fra [18].

3.1.5 Effekt av akseptordoping på protonledningsevne

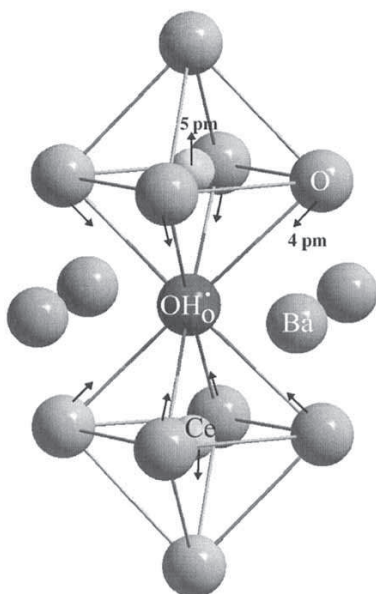
Protonkonsentrasjonen øker med akseptordoping ved at akseptordopanten kompenseres av protoniske defekter som forklart i kapittel 2.2. Kreuer [20] rapporterer om konsentrasjoner av protoniske defekter nesten tilsvarende konsentrasjonen av akseptordopanten for kubiske perovskitter. For perovskitter med lavere symmetri observeres imidlertid mindre effekt av doping, og dette forklares med dannelsen av to ulike oksygenplasser. Noen oksygenvakanser dannes på de mer ugunstige oksygenplassene, som ikke tar opp protoner i like stor grad som de mer gunstige oksygenplassene. Dermed reduseres den effektive akseptordoping. Doping kan også påvirke selve hydratiseringsentalpien dersom dopanten gir en annen basisitet enn den udopede forbindelsen. Kreuer observerte for $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ at hydratiseringsentalpien ble mer negativ med økende Y-innhold, og forklarte dette med at doping med Y gjorde oksidene mer basiske [24]. Y har imidlertid høyere elektronegativitet enn Ce, og denne observasjonen stemmer da ikke overens med korrelasjonen foreslått av Norby et al. [4]. Likevel antas det at Y på grunn av en lavere valens er mer basisk enn Ce [25].

Ved akseptordoping kan også protonmobiliteten påvirkes. Kreuer observerte en reduksjon i mobilitet med økende Y-doping i BaCeO_3 [24]. Dette forklares med at Y-doping gir mer basiske oksygenioner som holder bedre på protonene, og dermed fungerer som assosiasjonsplasser, eller feller, for protonene [20]. Denne effekten er sterkest ved lave temperaturer og gir en økning i energibarrieren for protonoverføring mellom to oksygenioner. For Y-dopet BaZrO_3 ble det imidlertid ikke observert noen mobilitetsreduksjon. Kreuer forklarer dette med at Y på Zr-plass ikke gir noen merkbar forandring i basisiteten til oksidet, og dermed kan doping synes å være *usynlig* for protonet [3]. Islam forklarer reduksjonen i protonmobilitet med at dopanten fungerer som en assosiasjonsplass for protoniske defekter, ved at det dannes defektpar mellom hydroksidionene og dopanten, $(\text{OH}^\bullet \text{M}'_A)$ [26, 23]. Den samme effekten observeres for mobilitet av oksygenvakanser. Ettersom defektparene er i likevekt med de enkelte defektene utelukker imidlertid ikke assosiasjonen med dopantene eksistensen av

de enslige defektene.

3.1.6 Protonmobilitet i noen utvalgte ABO_3 -perovskitter

Münch et al. [27] foretok i 2000 en sammelikning i protonmobilitet mellom BaCeO_3 , BaZrO_3 , SrTiO_3 og CaTiO_3 ved bruk av kvantemekaniske simuleringer. Det ble funnet at frastøtende interaksjoner mellom protonet og B-kationet signifikant påvirket mobilitetsentalpien for protonoverføring mellom oksygenioner. Dermed dannes ikke helt lineære $\text{O-H} \cdots \text{O}$ bindinger. For å oppnå den optimale geometrien der kombinasjonen av et mer lineært $\text{O-H} \cdots \text{O}$ binding og den resulterende gitterspenningen gir minimal energi ble tre faktorer funnet å være av betydning i tillegg til interaksjoner mellom O-H . Disse var interaksjonene mellom O-O , B-O og B-H bindinger. Interaksjonene mellom O-H lot seg ikke bestemme uten konsekvent å bli overestimert ved metodene brukt under dette studiet. Figur 3.5 viser gitterrelaksjoner rundt et hydroksidion i BaCeO_3 .



Figur 3.5: Gitterrelaksjoner rundt et hydroksidion i BaCeO_3 , gjengitt fra [18].

For intraoktaedrisk transport ble det funnet at interaksjoner mellom O-O og B-H i stor grad påvirket mobilitetsentalpien. Ved interoktaedrisk

transport er det de nødvendige interaksjonene for å skape korte nok O-O bindinger som dominerer. Hydrogenbindinger er som tidligere nevnt gunstig for et dynamisk oksygenitter. Det ble funnet at for de mindre symmetriske perovskittene (SrTiO_3 og CaTiO_3) førte hydrogenbindingene til kortere avstand mellom interoktaedriske oksygenioner i tillegg til intra-oktaedriske oksygenioner. Dermed transporteres protoner også interoktaedrisk i SrTiO_3 og CaTiO_3 . For de undersøkte perovskittene ble det funnet mobilitetsentalpier på 0,49 (BaCeO_3), 0,83 (BaZrO_3), 0,50 (SrTiO_3) og 0,42 eV (CaTiO_3). Verdiene var imidlertid forbundet med stor usikkerhet. Den høye mobilitetsentalpien for (BaZrO_3) skyldtes høyere barriere både fra interaksjoner mellom O-O og mellom B-H.

3.2 Komplekse perovskitter

Under studier av perovskitters egenskaper er det gjerne ABO_3 perovskitten det taes utgangspunkt i, men prinsippene gjelder også for de mer kompliserte perovskittene.

Liang og Nowick [28] undersøkte i 1993 protonledningsevne i støkiometriske og ustøkiometriske materialer av typen $\text{A}_2(\text{B}'_{1+x}\text{B}''_{1-x})\text{O}_{6-\delta}$ (Sr, Ba; $\text{B}'=\text{Ga, Gd, Nd}$; $\text{B}''=\text{Nb, Ta}$; $x=0-0,2$). Det ble funnet at B-kationene kunne være ordnet eller uordnet, avhengig av ioneradien på A-kationet, og forskjellen i ioneradien på de to B-kationene. Mindre forskjell i størrelse mellom de to B-kationene viste seg å være mer gunstig for uorden, mens et større A-kation senket temperaturen for overgangen fra orden til uorden. Ingen av de støkiometriske materialene viste opptak av protoner, mens protonopptaket i de ustøkiometriske materialene varierte fra 5 til 50 % av teoretisk mengde, avhengig av materialet og temperaturer de hadde vært utsatt for. Det ble forklart at akseptorkonsentrasjonen måtte gis av en statistisk forskjell x , mellom B' - og B'' -konsentrasjonene for uordnede forbindelser, fordi B-kationets ladning betraktes som et gjennomsnitt av B' - og B'' -kationene. Prøvene som hadde gjennomgått en treg nedkjøling viste høyere opptak av protoner enn de brått avkjølte. Variasjonen i protonopptak etter avkjølingsrate ble forklart med at protonopptaket var mer eksotermt ved lavere temperaturer, slik at prøvene i likevekt med den

lave temperaturen bedre tok opp protoner. De observerte mobilitetsentalpiene i dette studiet varierte fra 0,72-1,04 eV, som var høyere enn forventet. Ba-baserte forbindelser viste de laveste mobilitetsentalpiene. Fra de preeksponensielle faktorene for ledningsevnene, var de effektive protonkonsentrasjonene ekstrahert fra disse verdiene lavere enn de gravimetrisk målte. Det ble antatt at dette kom av protoner assosiert til områder med ujevn konsentrasjon, som da hadde en lokal effektivt negativ ladning.

Liang et al. [29] undersøkte i 1994 protonledning i $\text{Sr}_2\text{Sc}_{1+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$ og $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$. Begge perovskittene kunne være ordnede eller uordnede (1:1 orden eller 1:2 orden). Det ble funnet at protonopptaket var 1/3-1/2 av det teoretiske som ble forklart med at ikke alle oksygenvakansen tok opp vann. Mobilitetsentalpien for protonene ble funnet å være 0,62 og 0,54 eV for henholdsvis $\text{Sr}_2\text{Sc}_{1+x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_{6-\delta}$ og $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$.

Du og Nowick undersøkte senere [30, 31] protonledningsevne i ustøkiometriske $\text{A}_3\text{B}'_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$, der $\text{A}=\text{Ba}$, Sr og $\text{B}'=\text{Sr}$, Ca , Mg . Det ble funnet at $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$ og $\text{Sr}_3\text{Ca}_{1+x}\text{Nb}_{2-x}\text{O}_{9-\delta}$ viste protonledningsevne sammenliknbar med Yb-dopet BaCeO_3 og Nd-dopet SrCeO_3 , og mobilitetsentalpier på henholdsvis 0,54 og 0,65 eV. Imidlertid ble det funnet at protonkonsentrasjonen bare var 1/3 av den teoretiske grensen. Dette ble forklart med at hvert overflødig Ca'''_{Nb} er bundet med en oksygenvakans, $v_o^{\bullet\bullet}$, og dermed bare etterlater seg en negativ ladning til å bli kompensert av protoner. Det ble også funnet at strukturen kunne inneha domener eller klustere av forskjellig strukturell orden og kjemisk sammensetning. For eksempel kunne Ca-rike 1:1 ordnede klustere bli funnet ved $x \geq 0,06$, der oksygenvakansene var ordnet til å være en del av gitterstrukturen og dermed vanskeligere å protonere.

I 1999 samlet Nowick, Du og Liang foregående og nye undersøkelser til systematiske betraktninger om protonledning i komplekse perovskitter [32]. Det ble i tillegg til det ovennevnte antatt at protonledning økte med høyere grad av uorden mellom B-kationene både for 1:1 og 1:2 ordnede strukturer, og at de Ba-baserte forbindelsene viste høyere ledningsevne og lavere mobilitetsentalpi enn de Sr-baserte forbindelsene. Det viste seg at forholdet mellom den effektive protonkonsentrasjonen ekstrahert fra ledningsevнемålinger og den gravimetrisk bestemte protonkonsentrasjonen

i noen tilfeller kunne være så lav som 0,02. I tillegg ble det konkludert med lavere mobilitetsentalpi med mindre forskjell i ioneradius for B-kationene, som hadde sammenheng med at dette er mer gunstig for større grad av uorden. En økning i protonledningsevne var blitt observert ved overgang fra 1:1 ordnet til uordnet struktur for $\text{Sr}_2\text{Nd}_{1,05}\text{Nb}_{0,95}\text{O}_3$. Det ble bemerket at et proton på et oksygenion mellom to like BO_6 -oktaedere ville være sterkere bundet til dette oksygenionet dersom B-kationene var laverevalente, mens et oksygenion mellom to høyerevalente BO_6 -oktaedere ville være ugunstig for protoner. Samtidig vil protonet i en aktivert tilstand under et hopp mellom oksygenioner komme nærmere B-kationene. Med to aliovalente B-kationer kan dette gi forskjellige energibarrierer som må overstiges for hopp langs de to BO_6 -oktaederene. Hvordan disse to situasjonene påvirkes av orden og uorden er imidlertid lite undersøkt for 1:1 ordnede $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ -perovskitter.

3.3 LaScO_3

LaScO_3 var forventet å være en god oksygenioneleder grunnet forbindelsen store frie volum [33]. Ettersom Sc har likheter med Al, Ga og In, ble det gjort ledningsevнемålinger i sammenheng med LaAlO_3 , LaGaO_3 og LaInO_3 [21, 34]. Det har imidlertid vist seg at LaScO_3 ikke bare er en blandet p-type og oksygenioneleder, men også en blandet oksygenion- og protonleder med overaskende høy protonledning.

3.3.1 Struktur

LaScO_3 rapporteres av Geller [35] å være isostrukturell med GdFeO_3 , en noe fordreid perovskitt i forhold til den ideelle strukturen, med ortorombisk symmetri og romgruppe nr 62 ($Pbnm$) [36]. Dette bekreftes senere av Liferovich og Mitchell med mer moderne metoder [37]. Ettersom A-kationene betraktes som 8-koordinert heller enn den ideelle 12-koordinasjonen [8], reduseres Goldschmidt toleransefaktoren fra 0,91 til

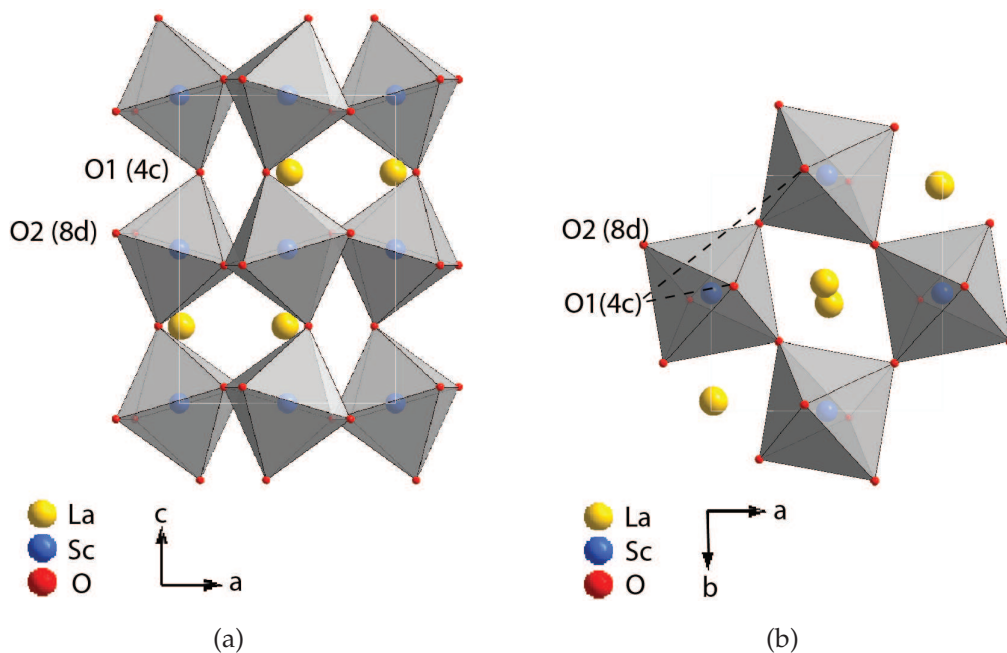
0,84¹. Tabell 3.1 viser noen strukturparametere for LaScO_3 .

Tabell 3.1: Strukturparametere for LaScO_3 , hentet fra Liferovich og Mitchell [37].

Gitterparametere		Wyckoffposisjoner	
a / Å	5,6803(1)	La	4c
b / Å	5,7907(1)	Sc	4b
c / Å	8,0945(1)	O1	4c
α, β, γ	90°C	O2	8d

Det kan sees fra tabell 3.1 at strukturen har to forskjellige oksygenioner. Dette er et resultat av den reduserte symmetrien.

Figur 3.6 viser strukturen til LaScO_3 ved b-proeksjon (figur 3.6(a)) og c-proeksjon (figur 3.6(b)).



Figur 3.6: Proeksjon av den ortorombiske strukturen til LaScO_3 langs (a) b-aksen og (b) c-aksen.

¹Ioneradier er hentet fra <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>, en database av ioneradier, samlet av RD Shannon [38]

Inaba [39] brukte toleransefaktoren som en indikasjon på graden av vipping og fordreining av BO_6 -oktaederet i ABO_3 -perovskitter, under forutsetningen om at en faseovergang fra ortorombisk til rombohedral symmetri følges av vipping og fordreining av BO_6 -oktaederet i LaGaO_3 . Ved å måle termisk ekspansjon i LaGaO_3 dopet på B-plass med kationer av forskjellig størrelse, fant Inaba en lineær sammenheng mellom temperaturen ved faseovergangen ortorombisk-rombohedral og toleransefaktoren. I luft er det ikke observert noen faseovergang for LaScO_3 i temperaturintervallet 200-873 K. Fra den lineære sammenhengen mellom temperatur og faseovergang for LaGaO_3 kunne det sees at LaScO_3 ikke ville oppnå rombohedral symmetri før en temperatur på rundt 3000 K. Lav toleransefaktor øker temperaturen for faseovergang fordi omrokkingen av sterkt vippede og fordreide BO_6 -oktaedrene krever mer energi. Inaba har imidlertid brukt toleransefaktoren som svarer til et 12-koordinert A-kation for LaScO_3 . Ettersom A-kationet i LaScO_3 bør betraktes som 8-koordinert minker toleransefaktoren betraktelig, og temperaturen der en faseovergang til ortorombisk symmetri vil finne sted for LaScO_3 kan dermed bli høyere enn Inabas antagelse.

Løsning av dopanter

Levy et al. [40] undersøkte divalent kationsubstitusjon i $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ -perovskitter. Det ble funnet et energiminimum ved substitusjon på A-plass for et divalent kation med radius mindre enn Sr, men større enn Ca. Minimumet ble funnet nærmere Sr, og Sr anses som dopanten med best løselighet. En overgang fra A-plass substitusjon til B-plass substitusjon ble funnet for et divalent kation med radius lik 1,05 Å og et energiminimum ble funnet nær en radius tilsvarende Mg og Co ($\sim 0,7$ Å).

3.3.2 Ledningsevne

Fujii et al. [41] rapporterte om blandet ionisk og p-type elektronisk ledningsevne under oksiderende betingelser og ren ionisk ledningsevne under reduserende betingelser for akseptordopet LaScO_3 . Ledningsevnen hadde en pO_2 -avhengighet på 1/4 ved høye temperaturer under okside-

rende betingelser, og dette ble forklart med at konsentrasjonen av oksygenvakanser var konstant og ledningsevnen ble dominert av elektronhull. Ledningsevnenes pO_2 -avhengighet sank med temperaturen, noe som tilsier at den ioniske ledningsevnen ble mer fremtredende ved lavere temperaturer. Den ioniske ledningsevnen for $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ScO}_3$ var 0,29, 0,63 og 1,7 mS/cm ved henholdsvis 800, 900 og 1000°C i reduserende atmosfære, og protoner ble bekreftet i prøvene. Divalent kationdoping økte ledningsevnen med opptil tre størrelsesordener fram til en dopingkonsentrasjon på 10 atomprosent ved 900°C. En videre økning i dopingkonsentrasjon økte ikke ledningsevnen nevneverdig. A-plass doping med Ca så ut til å øke ledningsevnen med cirka en halv dekad i forhold til B-plass doping med Mg.

Lybye et al. [5, 34] rapporterte om blandet p-type og ionisk ledningsevne under oksiderende betingelser, og ionisk ledningsevne under reduserende betingelser for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$. Det ble funnet at protoner dominerte ledningsevnen under 700°C, mens oksygenioner dominerte ledningsevnen over 800°C. Den ioniske ledningsevnen var 0,7 og 1,3 mS/cm ved henholdsvis 600 og 800°C under 1 atmosfæres oksygenpartialtrykk. Ettersom protoner antas å dominere ledningsevnen under 700°C kan protonledningen sies å være lik den ioniske ledningen ved 600°C. Ut i fra Lybyes ledningsevnedata kunne Glöckner [25] regne ut hydratiseringsentalpien til $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Sc}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$. Denne ble funnet å være -146 kJmol^{-1} .

Nomura et al. [21, 42, 6] rapporterte om protonledningsevne under reduserende betingelser og under oksiderende, fuktige betingelser ved 600 og 700°C for henholdsvis $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ og $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{ScO}_3$. $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ og $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{ScO}_3$ viste protonledning på henholdsvis 4 og 6 mS/cm ved 600°C i reduserende atmosfære. Påvist isotopeffekt, mellom 500 og 650°C indikerte protonledningsevne. Det ble antatt at protoner dominerte ledningsevnen under 600°C for den 10 % dopede prøven, og under 700°C for den 20 % dopede prøven. Mobilitetsentalpien for protonledning ble funnet å være 0,54 og 0,55 eV mellom 300 og 450°C for prøvene med henholdsvis 10 og 20 % doping.

Liu et al. [7] rapporterte om dominerende protonledningsevne for en-

krystaller av $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$ dopet med 1 og 3 % Sr ved temperaturer under 700°C i fuktig luft. Ledningsevnen for $\text{La}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{ScO}_3$ ved 600°C var 4,89 mS/cm. Mobilitetsentalpiene i H_2O - og D_2O -fuktet luft var henholdsvis 0,59 og 0,65 eV under 600°C og var uavhengig av dopingkonsentrasjon. Dette indikerte at protonene fulgte semi-klassisk isotopeffekt.

3.3.3 Protontransport i LaScO_3

Nomura et al. [43] studerte transportmekanismer i sammenheng med strukturen til et utvalg lantan ortoperovskitter, alle ortorombiske og med romgruppe $Pbnm$. For $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ oppgis vinklene mellom Sc-ionene og de to forskjellige oksygenionene, Sc-O1-Sc og Sc-O2-Sc, til å være henholdsvis $16,1^\circ$ og $14,3^\circ$. Avstandene mellom intraoktaedriske oksygenioner ble oppgitt å ligge mellom 2,94 og 3,06 Å, mens avstandene mellom interoktaedriske oksygenioner ble oppgitt å være 3,20 Å mellom O2-O2 og 3,38 Å mellom O1-O1. Det ble funnet at avstandene mellom de interoktaedriske oksygenionene ble mindre eller tilsvarende avstandene mellom de intraoktaedriske oksygenionene for de sterkt vippede lantan ortoperovskittene. Dermed ville protoner i disse perovskittene følge en endimensjonell interoktaedrisk vei. For $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ var imidlertid ikke vippevinklene så store, slik at avstandene mellom de intraoktaedriske oksygenionene var mindre enn avstandene mellom de interoktaedriske oksygenionene. Dermed antas det at protoner i $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ følger en tredimensjonal intraoktaedrisk vei.

3.4 $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$

Det er i hovedsak de dielektriske egenskapene til $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ som i forbindelse med resonansapplikasjoner er undersøkt. Den relative dielektriske konstanten rapporteres å ligge mellom 27 og 28 [44, 45, 46, 47]. Gjennom disse studiene har spørsmål om eksakt struktur dukket opp, og en stor del av arbeidet som er gjort på $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ dreier seg om bestemmelse av romgruppe.

Ito og Matsumoto [48] patenterte i 2008 $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ som en

protonleder. Patentet sier imidlertid ingenting om ledningsevnen til materialet.

3.4.1 Struktur

$\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ er en derivat av den vanlige ABO_3 -perovskitten, der B-kationen er erstattet med to forskjellige kationer. Det er blitt rapportert om flere forskjellige romgrupper for forbindelsen. Roy [49] rapporterte i 1954 om kubisk perovskittstruktur fra pulver røntgendiffraksjonsdata. Senere røntgenanalyser og Rietveld analyse av Meden og Ceh i 1998 [50] ga en ortorombisk perovskitt med romgruppe $Pbnm$. Lee et al. karakteriserte i 2000 forbindelsen med Rietveld analyse og høyoppløselig transmisjon elektron mikroskopi, og rapporterte om den mindre symmetriske, monokline perovskitten med romgruppe $P2_1/n$. Det ble rapportert at symmetri-reduksjonen i hovedsak ikke skyldtes en sterkere forvrenging av enhetscellen enn tidligere antatt, men en ordning av Mg- og Ti-kationene som resulterte i en langtrekkende ordning av to forskjellige BO_6 -oktaedere, MgO_6 og TiO_6 . Den monokline strukturen bekreftes senere gjennom Rietveld analyse [51, 46, 52]. Avdeev et al. [51] fant at B-kationene ikke er fullstendig ordnet, men ca. 4 % uordnet. Goldschmidt toleransefaktoren for $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ er 0,92 (A-kation regnes som 8-koordinert).

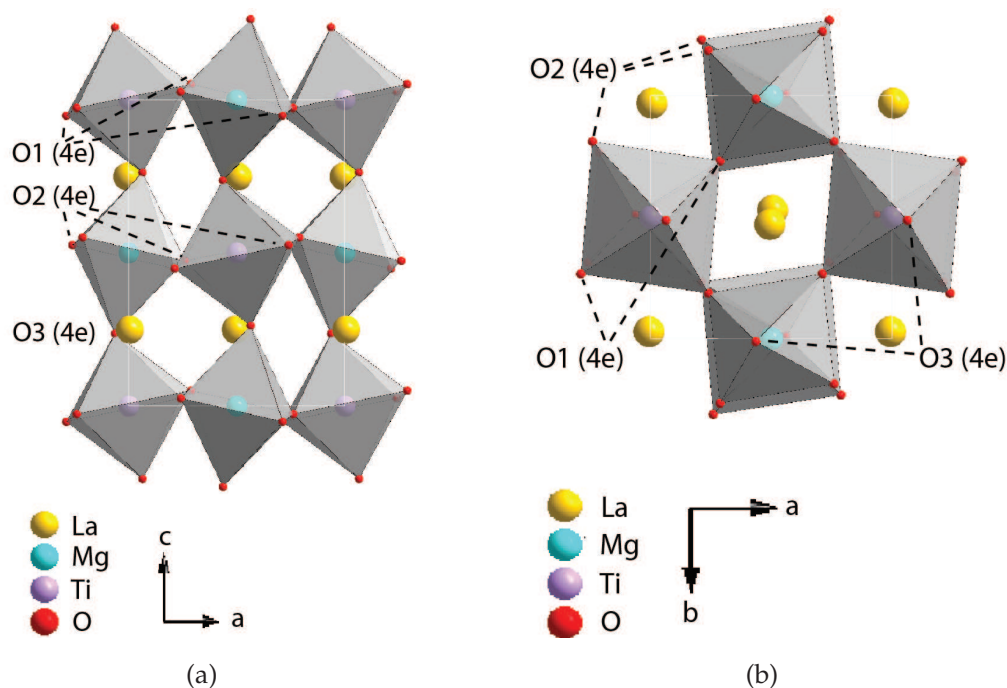
Tabell 3.2 viser noen strukturparametere for $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, og figur 3.7 viser b- og c-projeksjon av den monokline strukturen.

Avstander mellom intraoktaedriske oksygenioner ligger mellom 2,55-2,97 Å for MgO_6 -oktaedrene og mellom 2,74-3,06 Å for TiO_6 -oktaedrene. Mellom de interoktaedriske oksygenionene er avstandene fra 3,34 Å.

Levin [54] undersøkte i 2005 strukturutviklingen i systemet $(1-x)\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3-x\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ som funksjon av x og temperatur ved bruk av transmisjon elektron mikroskopi, Rietveld analyse, nøytrondiffraksjon og IR spektroskopi. For $x=0$, dvs. $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ ble romgruppen $P2_1/n$ bekreftet ved romtemperatur. Faseoverganger som en følge av nye vippe-systemer for BO_6 -oktaedrene, ble estimert å forekomme ved 900°C for overgang til rombohedral symmetri ($R\bar{3}c$), og ved 1470°C for kubisk symmetri ($Fm\bar{3}m$). Ved 1700°C ble det estimert en faseovergang til den mer

Tabell 3.2: Strukturparametere for $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, hentet fra Salak et al. [53].

Gitterparametere		Wyckoffposisjoner	
$a / \text{\AA}$	5,5531(3)	La	4e
		Mg1 (94,2 %)	2d
$b / \text{\AA}$	5,5654(3)	Mg2 (5,8 %)	2c
		Ti1 (5,8 %)	2d
$c / \text{\AA}$	7,8483(4)	Ti2 (94,2 %)	2c
		O1	4e
β	90,077(7)	O2	4e
		O3	4e


Figur 3.7: Prosjeksjon av den monokline strukturen til $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ langs (a) b -aksen og (b) c -aksen.

symmetriske kubiske romgruppen $Pm\bar{3}m$. Denne faseovergangen ble forventet å være et resultat av en overgang fra et ordnet til et uordnet Mg/Ti system. Salak et al. [53] bekreftet i 2008 en faseovergang fra monoklin

($P2_1/n$) til rombohedral ($R\bar{3}c$) symmetri for $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ mellom 973 og 1037°C ved bruk av nøytrondiffraksjon . Ordningen av Mg/Ti-oktaedrene ble rapportert å være tilnærmet uforandret, med en ordning på 94 % mot 96 % for den monokline fasen funnet av Avdeev et al. [51]. Faseovergangen til den rombohedrale symmetrien ble rapportert å være et resultat av en forandring i vippesystemet for BO_6 -oktaedrene.

Kapittel 4

Eksperimentelt

I dette kapittelet vil det gis en kort innføring i grunnleggende teori bak prøvepreparering og den eksperimentelle synteseprosessen vil gjennomgås. Eksperimentelle parametere for ledningsevнемålinger vil oppgis og eksperimentelle oppsett vises. Feilkilder som antas å påvirke de oppnådde resultater vil til slutt oppgis.

4.1 Prøvepreparering

For $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ ble Ca og Mg valgt som dopanter på henholdsvis A- og B-plass. For LaScO_3 ble Sr valgt som dopant på A-plass.

Prøvene ble nummerert med to og tre siffer. Det første sifferet henviser til hvilket av materialene det er, det neste hvilket parti det kommer fra. De partiene som har gjennomgått to forskjellige synteseruter eller sintringsprofiler har et tredje siffer. Tabell 4.1 viser prøvenummer, sammensetning og syntesemetode.

Det ble brukt møllebegere av agat med 10 mm kuler og møllebegere av alumina med 20 mm kuler. Pulverpartiene ble møllet i isopropanol i planetmøller (RETSCH) i tidsrom på omtrent 20 min og med en møllehastighet på rundt 100 rpm. Variasjonen i tid og møllehastighet så ikke ut til å påvirke resultatet.

Tabell 4.1: Prøveidentifikasjon

Prøvenummer	Sammensetning	Syntesemetode
1.1-1	$\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$	kerammetoden
1.1-2	$\text{La}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$	kerammetoden
1.2	$\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Mg}_{0,51}\text{Ti}_{0,49}\text{O}_3$	kerammetoden
1.3	$\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$	kerammetoden
1.4	$\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$	kerammetoden
2.1	$\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_3$	kerammetoden
2.2	$\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_3$	kerammetoden
2.3	$\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_3$	sitratmetoden
2.4-1	$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$	sitratmetoden
2.4-2	$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$	sitratmetoden
2.5	$\text{La}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}\text{ScO}_3$	sitratmetoden

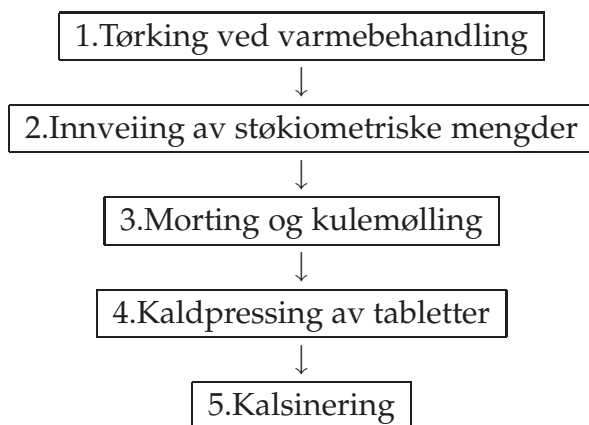
4.1.1 Kerammetoden

Kerammetoden benytter seg av reaksjoner mellom faste stoffer for å syntetisere uorganiske forbindelser. Reaktantene er ofte pulver av oksider eller karbonater av de aktuelle metallene. Som regel er det diffusjon som er det hastighetsbestemmende steget, dermed kreves høy temperatur. Fordele-
ne med kerammetoden er at utgangsstoffene gjerne er lett tilgjengelige og metoden har en enkel fremgangsmåte. Ulempene er innskrenkning i mulighetene for *in situ* monitorering, ujevn fordeling av dopanter og liten kontroll over forurensninger og dannelse av uønskede faser. I noen systemer kan også komponenter i reaksjonen fordampe ut av prøven [55].

Figur 4.1 viser stegene som ble utført under syntese ved kerammetoden.

Steg 3-5 i figur 4.1 ble gjentatt flere ganger, avhengig av om en betydelig del av utgangsstoffene hadde reagert etter hver omgang.

Utgangsstoffene som ble brukt var La_2O_3 (99,99 %), La_2O_3 (99,99% REO Alfa Aesar), TiO_2 (rutile 99,95 % Acros), TiO_2 (rutile 99,5 % Alfa Aesar), MgO (99,999% Sigma-Aldrich), Sc_2O_3 (99,9 % Aldrich), SrCO_3 (99,9 % Aldrich) og CaCO_3 (99,95 % Aldrich). Alle utgangsstoffene var hvite.



Figur 4.1: Kerammetoden trinn for trinn.

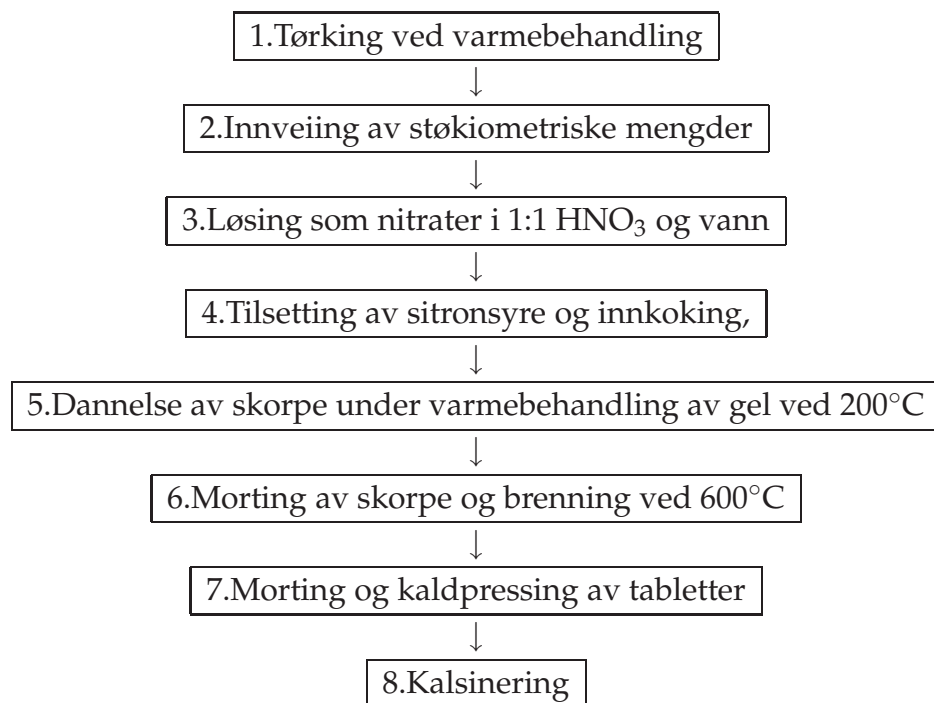
4.1.2 Våtkjemisk syntese

Sitratmetoden er en sol-gel metode, der sitronsyre brukes som gelator [56]. Prinsippet bak metoden er dannelsen av et oksidnettverk gjennom polykondenseringsreaksjoner mellom løste forbindelser av kationer. Fordampning av løsningsmiddelet gir en xerogel som kan kalsineres videre og sintres for å oppnå et tett keram. Utgangsstoffene må kunne løses i syre og ikke forhindre nettverksdannelse. Fordelen med en våtkjemisk syntese er den homogene fordelingen av kationer, som reduserer diffusjonslengden og gir en jevn fordeling av dopanter. Som en følge av redusert diffusjonslengde kan reaksjon forekomme ved lavere temperatur enn ved syntese gjennom kerammetoden [55]. Ulempen med sitratmetoden er at en del forbindelser kan være vanskelige å få i løsning. I tillegg kan urenheter introduseres i prøven ved at syren løser opp glass fra beholderene.

Figur 4.2 viser stegene som ble utført under syntese ved sitratmetoden. Steg 8 i figur 4.2 ble gjentatt, da med kulemølling i mellom, for noen av prøvene.

Utgangsstoffene som ble brukt var La_2O_3 (99,99% REO Alfa Aesar), Sc_2O_3 (99,9 % REacton Alfa Aesar) og SrCO_3 (99,9 % Aldrich), som alle var hvite.

Sc_2O_3 kunne løses i 1:1 HNO_3 og vann under reflux på ca. 4 timer. Mengden sitronsyre var i overkant av 3 ganger så mange mol sitronsyre



Figur 4.2: *Sitratmetoden trinn for trinn.*

som antall mol kationer.

Prøve 2.4-2 ble reaksjonssintret og gjennomgikk dermed ingen kalsinering.

4.1.3 Sintring

Sintring er en fortetningsprosess der pulverpartikler og små partikkelagglomerater trekkes mot hverandre, og på den måten reduserer porøsiteten. Et polykrystallinsk materiale med større motstand mot sprekkdannelse og ukontrollert kornvekst er resultatet. Drivkraften bak sintring er å minke den totale Gibbs frie energi, og en reduksjon av overflatearealet, som også inkluderer porer, er energetisk gunstig. Ettersom overflatespenning bidrar til totalenergien er noen former mer energetisk gunstige enn andre. Massetransporten skjer ved diffusjon i gitteret og via gassfase. Konkave kurvinger har høyere kjemisk potensial enn konkave og massetransporten går dermed mot den konkave flaten. Andre faktorer som påvirker

sintringsprosessen er temperaturprofil, homogenitet i grønnkroppen, partikkelstørrelse og partikkelform [57].

Prøvene ble mortet med etylacetat og bindemiddel av polymer B-60 og B-72, løst i etylacetat, for å øke tettheten av grønnkroppen før sintring. De fleste av prøvene ble også kulemollet før tilsetning av bindemiddel. Tabletter av ulik størrelse ble presset kaldt under ulike trykk og lagt mellom to Pt-folier med et lag upresset pulver mellom prøven og folien for å begrense Pt-kontaminasjon. Prøven i folien ble så lagt mellom to aluminadisker oppå en aluminaplate, med en aluminadigel plassert opp ned over diskene. Dette oppsettet ble satt i ovnen for sintring under varierende temperaturprofiler. Prøve 1.4 ble sintret i dilatometer (Dil 402C, Netzsch) og dermed ikke under dette oppsettet.

Det ble brukt 3 forskjellige temperaturprofiler for sintring, med treg, middels og rask oppvarmingsrate, gitt i henholdsvis reaksjon 4.1, 4.2 og 4.3 (ST=sintringstemperatur, St=sintringstid, RT=romtemperatur).

$$RT \xrightarrow{100^{\circ}\text{C/h}} 400^{\circ}\text{C} \xrightarrow{180^{\circ}\text{C/h}} ST \xrightarrow{St} ST \xrightarrow{100^{\circ}\text{C/h}} RT \quad (4.1)$$

$$RT \xrightarrow{100^{\circ}\text{C/h}} 500^{\circ}\text{C} \xrightarrow{400^{\circ}\text{C/h}} ST - 150^{\circ}\text{C} \xrightarrow{100^{\circ}\text{C/h}} ST \xrightarrow{St} ST \xrightarrow{200^{\circ}\text{C/h}} RT \quad (4.2)$$

$$RT \xrightarrow{200^{\circ}\text{C/h}} 600^{\circ}\text{C} \xrightarrow{600^{\circ}\text{C/h}} ST - 100^{\circ}\text{C} \xrightarrow{100^{\circ}\text{C/h}} ST \xrightarrow{St} ST \xrightarrow{300^{\circ}\text{C/h}} RT \quad (4.3)$$

Prøve 1.4 fulgte en egen temperaturprofil der raten opp til og ned fra sintringstemperatur var 180 °C.

Tabell 4.2 viser parametere for syntese og sintring for alle prøvene.

4.1.4 Prøve til ledningsevнемålinger

Før ledningsevнемålinger ble det malt på Platinaelektroder på hver side av prøven. Det ble malt 4 strøk platinamaling med fluss (Metalor 6082 Pt paste with flux) på hver side, med tørking i varmeskap ved 150°C mellom hvert strøk. Mellom strøk nummer 2 og 3 ble det også lagt et platinanett. Elektrodene ble til slutt varmebehandlet ved 1000°C i 1 time.

Tabell 4.2: Parametere for syntese og sintring for alle prøvene. Kalsineringsstemperaturen er oppgitt med laveste og høyeste kalsineringsstemperatur som ble brukt. k = kerammetode, s = sitratmetode

Prøvenr.	1.1-1	1.1-2	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.3	2.4-1	2.4-2	2.5
Syntese											
Metode	k	k	k	k	k	k	k	s	s	s	s
Mølle-materiale	agat	agat	agat	agat	agat	agat	alumina	alumina	-	-	agat
Kalsinering / °C	1000 1150	1000 1150	1000	1000	1000 1150	1000 1400	1300	800 1000	800	-	800 1000
Antall kalsineringer	4	4	3	3	4	6	3	2	1	0	2
Sintring											
Trykk under kaldpressing / MPa	90	90	90	90	560	160	440	290	90	250	90
Mølle-materiale	agat	agat	agat	agat	agat	agat	alumina	agat	agat	-	agat
Sintrings temperatur / °C	1500	1600	1500	1600	1500	1700	1700	1500	1600	1500	1500
Sintringstid / h	10	10	10	10	15	8	8	8	10	8	8
Temperatur-profil	treg	middels	middels	middels	egen	middels	rask	rask	rask	rask	rask
Relativ tetthet	70-80 %	75 %	62 %	66 %	95 %	57 %	87 %	88 %	62 %	63 %	89 %
Farge	beige	beige	brun	brun	mørk brun	grå	mørk brun	beige	brun	brun	blå
Kommentar	-	-	-	-	flerfase	-	flerfase	flerfase	-	-	flerfase

4.2 Prøveidentifikasjon

Røntgendiffraksjon ble brukt til faseidentifisering ved bruk av fingeravtrykkmetoden. Skanning elektron mikroskopi ble brukt for å se på kornstruktur og eventuelle utfellinger av sekundærfaser.

4.2.1 Røntgendiffraksjon

Et diffraktometer av typen Siemens D5000, med Bragg-Brentano geometri og Cu $K_{\alpha 1}$ stråling ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) ble brukt. For analyse av data ble programvaren EVA brukt. Eksperimentelle diffraksjonsmønstre ble sammenlignet med diffraksjonsmønstre i PDF-databasen¹. Både pulver og sintrede tabletter ble analysert ved Røntgendiffraksjon.

4.2.2 Skanning Elektron Mikroskopi

Et skanning elektron mikroskop av typen FEI QUANTA 200F og en EDS detektor av typen EDAX Pegasus 2200 ble brukt. Avbildingen ble gjort både i høyvakuum- og lavvakuummodus ved akselerasjonsspenninger mellom 10 og 20 kV. Det ble brukt faststoff detektor (SSD) og høyfelts detektor (LFD) i henholdsvis høy- og lavvakuum, som generer et bilde av sammensetning ved deteksjon av tilbakespredte elektroner. En Everhart-Thornley detektor (ETD), som generer et bilde av topografi ved deteksjon av sekundære elektroner, ble brukt. EDS analyse, der karakteristiske røntgenstråler detekteres, ble brukt for å indikere sammensetningen til observerte faser. Både sintrede tabletter og pulver ble undersøkt i SEM.

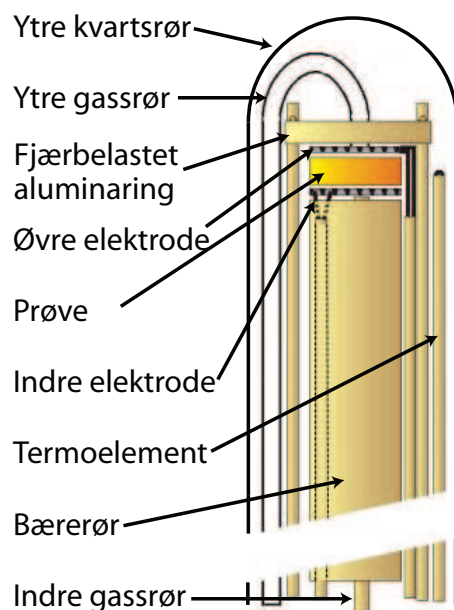
4.3 Apparatur

Måleoppsettet var koblet slik at gass gikk gjennom en gassblander, som førte de ønskede gassblandingene inn i målecellen, som stod plassert i en vertikalt stående rørovn. Målecellen var koblet til et impedansspektrometer gjennom en multiplekser.

¹Powder Diffraction File, utviklet av International Centre for Diffraction Data

4.3.1 Målecellen

For ledningsevnmålinger ble prøvene montert i en Probostat målecelle (NorECs AS). En skisse av målecellen er vist i figur 4.3.

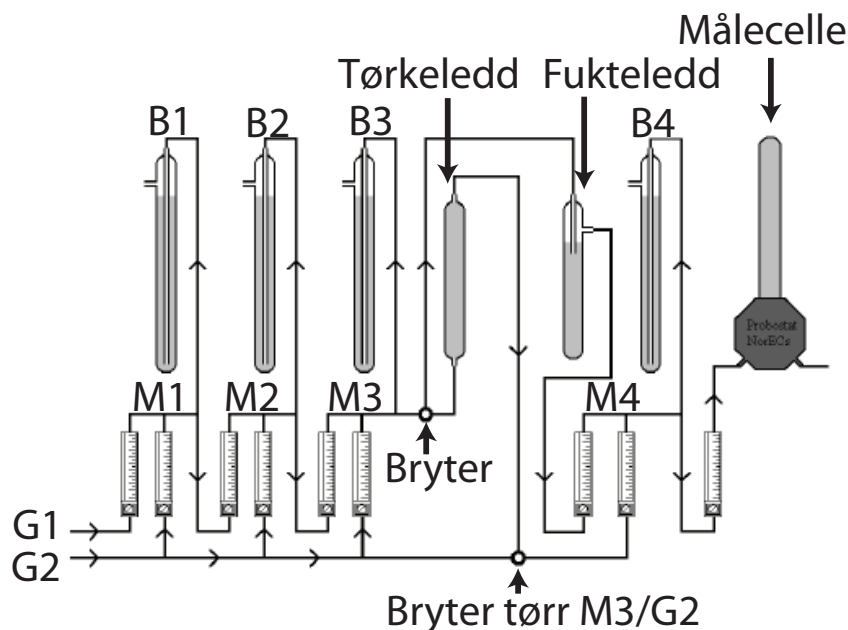


Figur 4.3: Skisse av probostat målecelle, modifisert fra [58].

Prøven ble montert på toppen av målecellens bærerør mellom en indre og øvre elektrode, og med en fjærbelastet aluminaring som holdt det hele på plass. Målecellen hadde to separate gassinntak over og under prøven for muligheten til å operere med to forskjellige gasser på prøvens over- og underside. I denne oppgaven ble imidlertid samme gass brukt for begge gassinntakene. Cellens elektriske kontakter bestod av Pt, mens termoelementet var et s-element (Pt + 10 % Rh). Forsegling av målecellen ble gjort med et ytre kvartsrør. Den nedre delen av målecellen bestod av en vannkjølt kropp av rustfritt stål og de elektriske kontaktene befant seg her. Gass-inntak og uttak befant seg også på cellens nedre del.

4.3.2 Gassblander

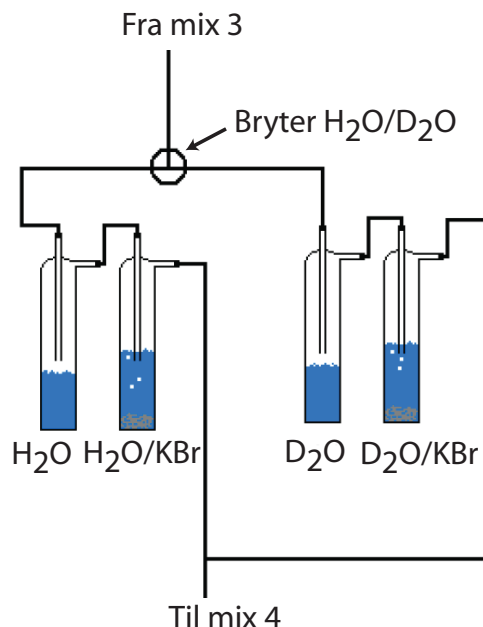
En gassblander ble benyttet for å oppnå de ønskede partialtrykkene. En skisse av gassblander er vist i figur 4.4.



Figur 4.4: Skisse av gassblander, modifisert fra [59].

I figur 4.4 er fukteleddet fremstilt som et enkelt ledd. I virkeligheten bestod fukteleddet av to ledd, og det var mulighet for å veksle mellom fukting med H_2O og D_2O . En mer detaljert skisse av fukteleddet er vist i figur 4.5.

For gassblander i figur 4.4 ble det brukt to gassinntak, G1 og G2. Gass 1 kunne blandes med gass 2, og denne blandingen utgjorde mix 1. Mix 1 kunne igjen blandes med gass 2, en blanding som da utgjorde mix 2. Mix 3 kunne velges og føres gjennom et fukteledd eller et tørkeledd. Fuktig og tørr gass kunne også blandes. Ved behov for varierende vanndamptrykk i reduserende gass, ble gass 2, som da var Ar , ført direkte til blandingen mix 4, uten og først blandes med gass 1. Mix 4 gikk videre til målecellen. Bobleleddene viste om det var tilstrekkelig overtrykk for å føre gassen videre til neste ledd, og hadde også et gassuttak som gikk til



Figur 4.5: Skisse av fukteledd, modifisert fra [17].

avtrekk. Gassen gikk gjennom kobberør, koblet sammen med *Swagelock quickfits*. Programmet GASMIX ble brukt for beregning av nødvendig gassflow ved hvert flowmeter for de ønskede partialtrykkene.

Fra figur 4.5 kan det sees at gassen ved hvert fuktestadium ble ført gjennom en mettet KBr-løsning etter fukting med H₂O/D₂O. Dette reduserer vanndamptrykket med 80 % og er nødvendig for å forhindre kondensering av vanndamp i gassrørene.

4.4 Ledningsevнемålinger

Elektriske egenskaper ble karakterisert med et 2-elektrode oppsett med 4-ledere. Totalledningsevne ble målt ved 10 kHz og oscillasjonsspenning på 0,1 V. Impedansmålingene ble målt mellom 0,5 Hz og 1 MHz. Et Solartron 1260 impedansspektrometer ble brukt. Inngangsimpedansen til dette måleinstrumentet er 1 MΩ, og instrumentet kan måle i frekvensområdet 1 μHz til 32 MHz. Multiplexereren var av merket Pickering. For noen

impedansmålinger ble det også brukt et annet instrument, Novocontrol Alpha, uten multiplekser og med korte ledere. Ingangsimpedansen for dette instrumentet er 1 TΩ, noe som gjør det bedre egnet til å måle ledningsevner ved lavere temperaturer der impedansen er stor. Novocontrol Alpha kan måle i frekvensområdet 30 μHz til 20 MHz.

Målte ledningsevner ble korrigert for geometri og porøsitet. Ledningsevnen, σ er materialspesifikk og er relatert til konduktansen, G , gjennom likning 4.4, der A er tverrsnittsarealet og L er prøvens tykkelse.

$$G = \frac{\sigma A}{L} \quad (4.4)$$

En empirisk sammenheng mellom ledningsevne og porøsitet er gitt i likning 4.5, der $\sigma_{m\ddot{a}lt}$ og σ er henholdsvis den tilsynelatende og den sanne ledningsevnen, og d er prøvens relative tetthet [60].

$$\sigma_{m\ddot{a}lt} = \sigma d^2 \quad (4.5)$$

4.4.1 Feilkilder

Bakgrunnskapasitansen for Probostat målecellen er oppgitt til å være 5 pF [61]. Denne må divideres med den geometriske faktoren til prøven, og var for prøvene i denne oppgaven da ca. 1 pF.

Det er også usikkerhet knyttet til atmosfæretrykket ettersom det er umulig å oppnå et helt tett system. Spesielt gjelder dette for vanndamptrykket ved tørr atmosfære. Gassene benyttet i oppgaven hadde renhet på 99,999 vol. %, med unntak av oksygen som hadde en renhet på 99,5 %. Den totale lekkasjen inn til målecellen ble estimert til å være 3×10^{-5} ppm for vann, og 1×10^{-5} ppm for oksygen.

Kapittel 5

Resultater

I dette kapittelet vil måleresultatene presenteres. Synteseresultatene vil først gjennomgås og valg av prøver for elektrisk karakterisering vil begrunnes. Observasjoner under synteseprossesen og sintring vil diskuteres. For resultatene av ledningsevne målinger vil kun resultatene gjengis, og en videre diskusjon er forbeholdt kapittel 6.

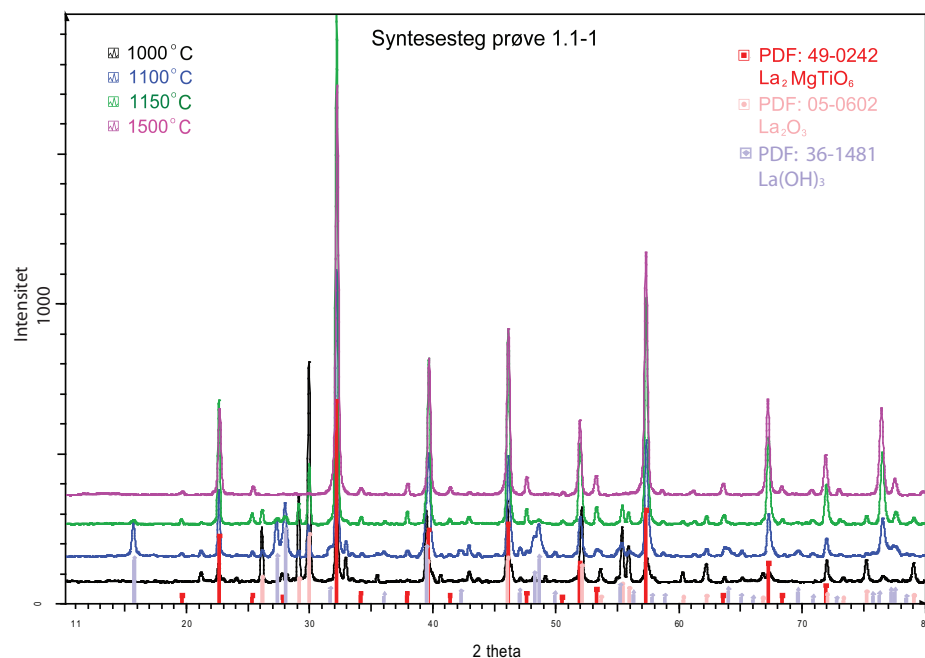
5.1 Prøvepreparering

Prøvene i dette avsnittet vil på grunn av antallet oppgis med nummerringen forklart i kapittel 4.1. Fra avsnitt 5.2 vil imidlertid de karakteriserte prøvene oppgis med kjemisk formel.

5.1.1 Syntesemetodene

Figur 5.1 viser røntgendiffraktogram for prøve 1.1-1 etter kalsinering nummer 2-4 ved temperaturene 1000, 1100 og 1150°C og sintring ved 1500°. Figur 5.1 er også representativ for trendene gjennom syntesestegene til de andre prøvene av $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mg}_{0,5+y}\text{Ti}_{0,5-y}\text{O}_{3-\delta}$.

Fra figur 5.1 kan det sees at 2-3 kalsineringer er nødvendig for at en betydelig andel av utgangsstoffene skal reagere, og selv etter 4 kalsineringer er det fortsatt utgangsstoffer tilstede som da reagerer under sinttring. Variasjonen i kalsineringstemperaturene fra 1000-1150°C for prøve



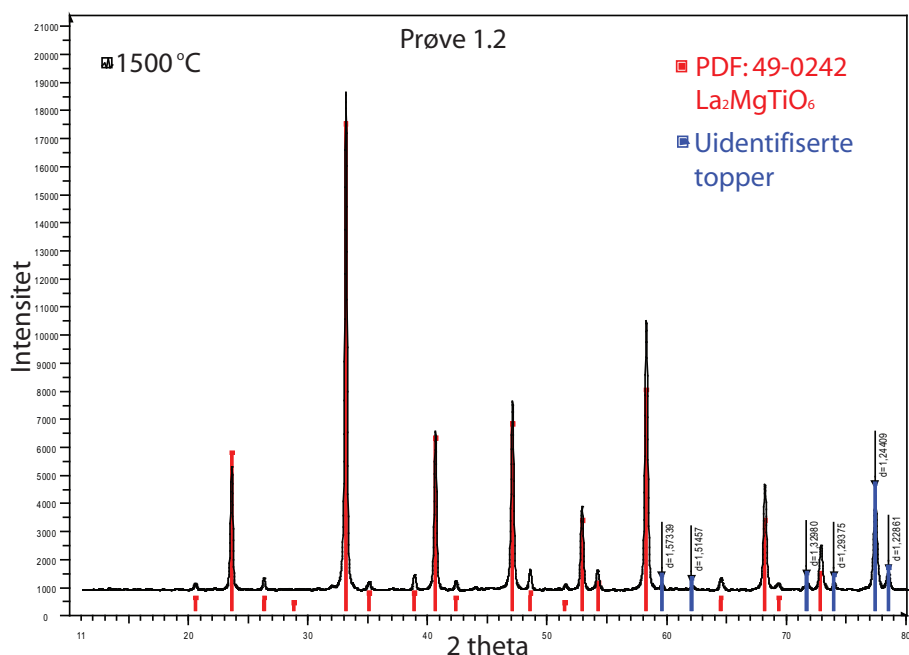
Figur 5.1: Røntgendiffraktogram for prøve 1.1-1 etter kalsinering nummer 2-4 ved temperaturene 1000, 1100 og 1150°C og sintring ved 1500°.

1.1-1 så ikke ut til å påvirke hvor mange kalsineringer som var nødvendig i stor grad. Ettersom diffusjon er det hasightesbetemmende steget kunne det synes hensiktsmessig å øke temperaturen, men dette vil samtidig gi større grad av agglomerering. Prøvene av $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ syntetisert ved kerammetoden viste lik oppførsel som $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mg}_{0,5+y}\text{Ti}_{0,5-y}\text{O}_{3-\delta}$, men krevde temperaturer på minst 1300°C før en betydelig andel av utgangsstoffene reagerte. Fra figur 5.1 kan det sees at lantan fra utgangsstoffet La_2O_3 varierer mellom å detekteres som oksid og hydroksid. Ettersom La_2O_3 er kjent for å være sterkt hygroskopisk kan dette ha sammenheng med tiden prøvene ble eksponert for luft før røntgenanalyse, og om de i denne perioden har vært i tablett- eller pulverform.

For prøvene av $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$ syntetisert ved sitratmetoden viste det seg at en stor del av utgangsstoffene reagerte allerede ved 800°C, og etter

en andre kalsinering ved 1000°C hadde utgangsstoffene reagert i omtrent like stor grad som etter 3-4 kalsineringer ved kerammetoden. Forskjellen i temperatur som kreves for reaksjon for sitratmetoden og kerammetoden kommer av at utgangsstoffene er bedre blandet når de er i løsning, og det er kortere avstand mellom reagerende kationer når de er gelert. Dermed er reaksjonshastigheten i mindre grad bestemt av diffusjon.

For alle prøvene av $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mg}_{0,5+y}\text{Ti}_{0,5-y}\text{O}_3$ kan det i røntgen-diffraktogrammene observeres uidentifiserte topper, som antas å tilhøre $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mg}_{0,5+y}\text{Ti}_{0,5-y}\text{O}_3$ ettersom de observeres i takt med at produktet dannes. Disse toppene er likevel ikke tilordnet $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, og heller ingen andre faser ser ut til å kunne tilskrives diffraksjonsmønsteret. Figur 5.2 viser et røntgendiffraktogram for prøve 1.2 etter sintring ved 1500°C.



Figur 5.2: Røntgendiffraktogram for prøve 1.2 etter sintring ved 1500°C. Uidentifiserte topper er markert med blått.

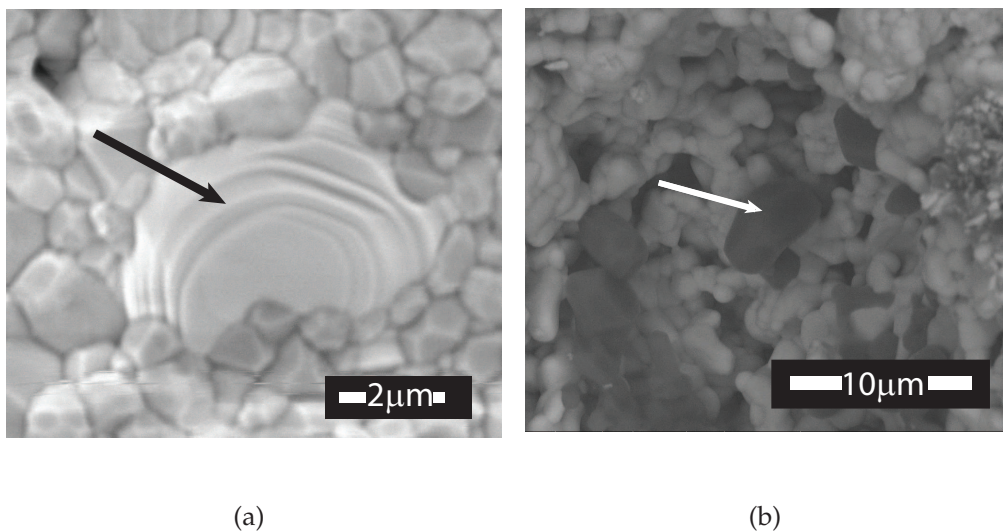
De uidentifiserte toppene i figur 5.2 er markert med blått og har d-verdier på 1,573, 1,515, 1,330, 1,294, 1,244 og 1,229 Å. Det er mulig at det er flere toppe som hører til dette mønsteret, men at disse er for svake til tydelig å kunne skilles fra støy. I EVA refererer imidlertid PDF-kortet for $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ til en artikkel fra 1960 [62], der $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ fortsatt var antatt å inneha kubisk struktur med romgruppe $Pm\bar{3}m$. Ettersom det senere er vist at $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ innehar monoklin struktur kan dette muligens forklare uoverensstemmelsen med PDF-kortet.

5.1.2 Faseidentifisering

Det viste seg at det ble dannet LaAlO_3 i stedet for LaScO_3 ved kulemølling i aluminabeger med aluminakuler. Dette skyldes at LaAlO_3 har en mer negativ dannelsesentalpi fra de binære oksidene enn hva LaScO_3 har, henholdsvis -69,6 og -38,6 kJ/mol [63].

I alle prøvene kunne små mengder av utgangsstoffene, biprodukter av disse, og silikater detekteres ved røntgendiffraksjon, men signalene var svake og vanskelige å skille fra støy. For prøvene syntetisert ved sitratmetoden kunne silikater detekteres tydeligere, og spesielt for prøve 2.5 ble det observert store mengder silikater i SEM. Si-forurensningene i prøver syntetisert ved sitratmetoden antas å stamme fra oppløst pyrexglass. Variasjonen i mengdene av Si-forurensninger skyldes sannsynligvis variasjon i syrekonsentrasjon og tilført varme under gelering.

SEM analyse av prøvene syntetisert ved kerammetoden viste små mengder korn av La-rike utfellinger i alle prøvene. I prøve 1.3 kunne det også sees Mg-rike utfellinger. Prøve 1.4 så ut til å være den prøven i serie 1 som var mest dominert av flerfaser. Eksempler på sekundærfaser i prøvene av $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mg}_{0,5+y}\text{Ti}_{0,5-y}\text{O}_3$ er vist i figur 5.3.



Figur 5.3: Blandingsbilder fra SEM av (a) La_2O_3 eller $\text{La}(\text{OH})_3$ sett i prøve 1.2 (markert med svart pil) og (b) en Mg-rik fase sett i prøve 1.3 (markert med hvit pil i). La-fasen kunne sees i alle prøvene.

SEM analyse av prøve 2.4-1 viste en sekundærfase, som fra EDS analyse så ut til å være Sc_2O_3 . EDS analyse av hovedfasen i prøve 2.4-1 indikerte forurensninger av fremmedelementene Al og Si. Siden EDS analyse kan påvirkes av flere faktorer, blant annet topografi, er de spesifikke atomprosentene noe usikre. Signaler fra forskjellige grunnstoffer kan overlappe, og i tilfellet prøve 2.4-1 ble de overlappende elementene Si og Sr funnet. Tabell 5.1 viser innhold av grunnstoffer fra 4 EDS analyser av hovedfasen, og gjennomsnittet av disse, i prøve 2.4-1.

På bakgrunn av faseidentifisering av de syntetiserte prøvene kunne det synes minst hensiktsmessig å utføre videre målinger av prøvene 1.4, 2.2, 2.3 og 2.5.

5.1.3 Sintring

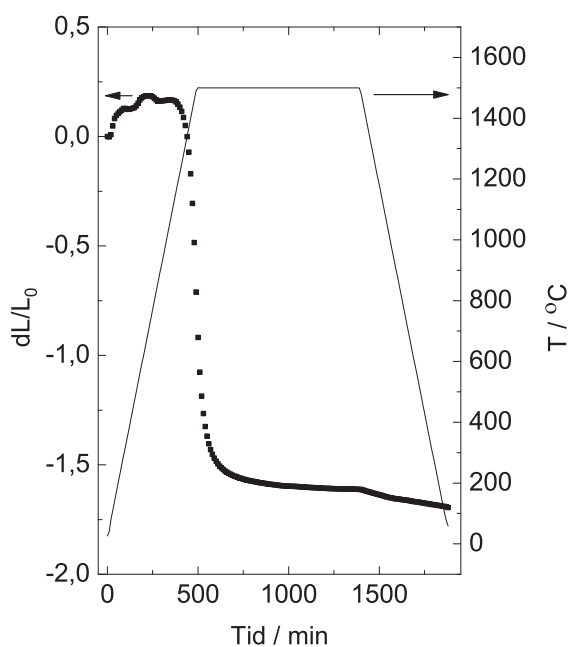
Prøvene ble i hovedsak sintret ved 3 forskjellige temperaturprofiler, men unntak av prøve 1.4 og prøve 2.4-2.

Figur 5.4 viser dL/L_0 som funksjon av tid og temperatur for prøve 1.4 ved temperaturintervallet romtemperatur-1500°C, målt i dilato-

Tabell 5.1: Innhold av grunnstoffer i atomprosent fra 4 EDS analyser (EDS 1-4) av hovedfasen, og gjennomsnittet av disse, i prøve 2.4-1. Innholdet er oppgitt i atomprosent.

Element	EDS 1	EDS 2	EDS 3	EDS 4	gjennomsnitt
La	21	20	20	22,5	20,9
Sr	3	2	2	2	2,3
Sc	18	18	15	21	18
Si	1	≥ 0	0,5	0,5	0,5
Al	4	3	4	4	3,8
O	54	56	58	49	54,3

meter. Temperaturstigningen opp til og ned fra maksimaltemperatur var $180^{\circ}\text{C}/\text{h}$.



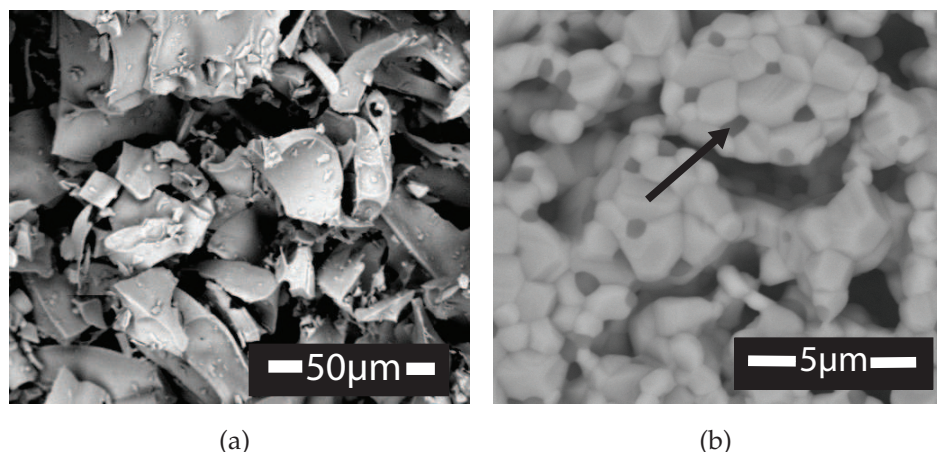
Figur 5.4: dL/L_0 som funksjon av tid og temperatur for prøve 1.4 ved temperaturintervallet romtemperatur- 1500°C . Temperaturstigningen opp til og ned fra maksimaltemperatur var $180^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

Ved derivasjon av dL/L_0 med hensyn på tid ble det funnet et bunnpunkt ved 500 min, med tilhørende temperatur på 1500°C. Det er ved denne temperaturen sintringen er raskest, og i prinsippet vil ikke en ytterligere temperaturøkning gi bedre sintring. Imidlertid var dette også den høyeste temperaturen prøven ble utsatt for og det er mulig høyere temperaturer ville gitt et annet resultat. Det kan sees fra figur 5.4 at sintringen er fullført etter kort tid, omtrent 3-4 timer etter nådd makstemperatur, og en videre økning i sintringstid påvirker dermed ikke resultatet i stor grad. Ettersom andre prøver i mellomtiden ble sintret ved 1600°C uten at det ble observert noen merkbar forskjell, og dilatometeret har en makstemperatur på 1600°C, ble det ikke utført flere sintringer i dilatometer.

Det viste seg å være vanskelig og oppnå tette prøver under sintring. For prøvene syntetisert ved kerammetoden så dette ut til å komme av agglomeratdannelse, som en følge av høy kalsineringsstemperatur. Ved høye temperaturer vil pulveret sintre noe, og dette kan gi agglomerater som vanskelig lar seg knuse ned. Det har vist seg å være vanskelige å oppnå teoretisk tetthet for agglomererte pulvere fordi agglomeratene gjerne aggregerer i flere generasjoner, og det dannes porer mellom flergenerasjons aggregater i hvert ledd [57]. Det kunne også se ut til at mikrostrukturen til utgangsstoffet La_2O_3 ut til å påvirke oppnådd tetthet. For prøvene 1.1-1, 1.1-2 og 1.4 ble det benyttet La_2O_3 fra en annen produsent, noe som for prøvene 1.1-1 og 1.1-2 ga 10 % større relative tettheter enn prøvene 1.2 og 1.3 uten at de resterende parameterene ble variert i stor grad. En annen parameter som så ut til å påvirke oppnådd tetthet var trykket tablettene var blitt presset under før sintring og større mengde akseptordoping.

For prøvene av LaScO_3 syntetisert ved sitratmetoden var xerogelenens mikrostruktur formet som flak. Dette gjorde at den reaksjonssintrede prøven var svært porøs, sannsynligvis fordi rester av organisk materiale hadde dampet ut av prøven under reaksjon og dermed etterlatt seg porer. De flakformede kornene er også ugunstige for tettpakking. Etter kalsinering så imidlertid kornene ut til å være sfæriske. Det kunne synes hensiktsmessig med to kalsineringer heller enn én for å oppnå en tett

prøve, sannsynligvis fordi kornene da var mer sfæriske. Figur 5.5 viser SEM-bilder av prøve 2.4-1 før kalsinering (figur 5.5(a)) og etter sintring ved 1600°C (figur 5.5(b)). Utfellinger av Sc_2O_3 er markert med svart pil i figur 5.5(b).



Figur 5.5: SEM-bilder av prøve 2.4-1 (a) før kalsinering og (b) etter sintring ved 1600°C. Utfellinger av Sc_2O_3 er markert med svart pil i figur (b).

På bakgrunn av oppnådd tetthet kunne det synes minst hensiktsmessig å utføre ledningsevнемålinger på prøvene 2.1 og 2.4-2.

5.2 Ledningsevнемålinger

For ledningsevнемålinger av akseptordopet LaScO_3 er det $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ (prøve 2.4-1) som vil presenteres. For ledningsevnekarakterisering av akseptordopet $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ vil $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (prøve 1.3) presenteres. Det ble utført noen ledningsevнемålinger på prøve 1.1-1 (1 % Ca-dopet på A-plass) og prøve 1.2 (2 % Ca-dopet på A-plass og 2 % effektiv Mg-dopet på B-plass), men på grunn av tidsbegrensning ble prøve 1.3 prioritert for ledningsevнемålinger ved de temperaturer og atmosfærer som viste seg å være interessante med hensyn på protonledning.

Alle ledningsevнемålinger ble utført ved 10 kHz og korrigert for geometri og porøsitet dersom annet ikke er oppgitt. Fra impedansmålinger er det tolkning av bulk- og korn grensemotstand som vil bli vektlagt etter-

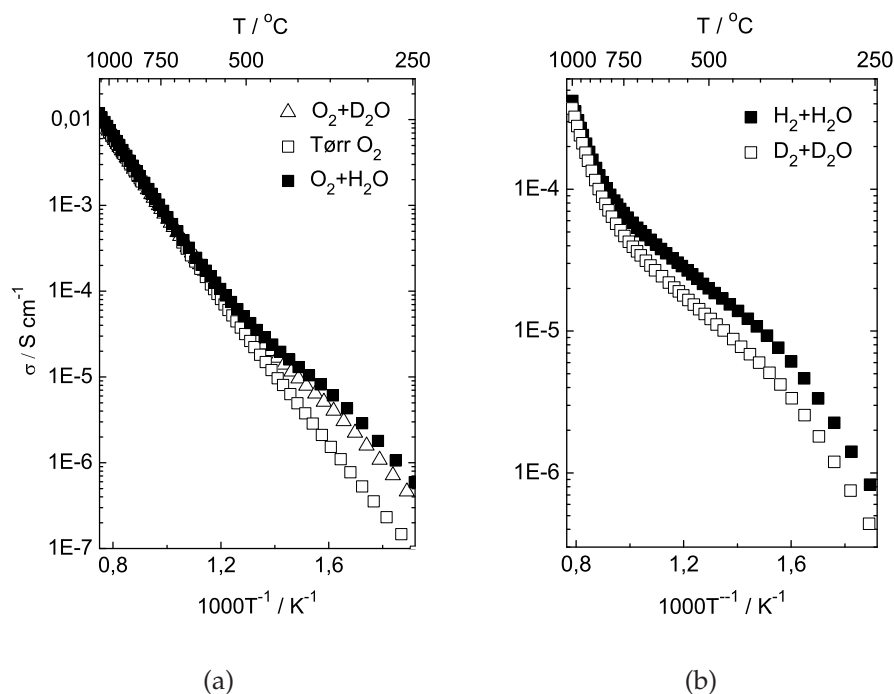
som dette er mest relevant for oppgaven, og målingsparameterene ikke er tilpasset elektrodekarakterisering. Impedansmålinger ble tilpasset ekvivalentkretser med programmet *Equivalent circuit for Windows* [64].

5.2.1 $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$

For $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ (prøve 2.4-1) viste det seg at ledningsevнемålinger ved 10 kHz ikke bare representerte bulkledningsevnen, men også omfattet et korn grensebidrag ved temperaturer over 600°. Ved ytterligere økning i temperaturen utgjorde korn grensebidraget en større andel av totalledningsevnen. Alle ledningsevнемålingene på $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ viste seg å være reproducerbare.

Totalledningsevne som funksjon av invers temperatur

Figur 5.6 viser totalledningsevne som funksjon av invers temperatur for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ ved temperaturer fra 1000-250°C under oksiderende (figur 5.6(a)) og reduserende (figur 5.6(b)) betingelser. Det kan sees at ledningsevnen i oksiderende atmosfære er høyere i fuktet O_2 enn tørt O_2 ved temperaturer under 550°C, og at ledningsevnen er lavere i D_2O -fuktet O_2 enn i H_2O -fuktet O_2 ved temperaturer under 450°C. I reduserende atmosfære er ledningsevnen lavere i D_2O -fuktet D_2 enn i H_2O -fuktet H_2 ved temperaturer under 850°C.

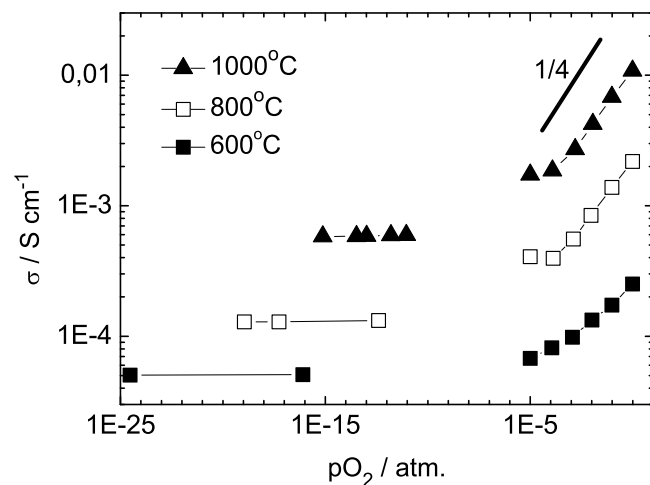


Figur 5.6: Totalledningsevne som funksjon av invers temperatur for $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_3$ i (a) oksiderende atmosfære og (b) reduserende atmosfære.

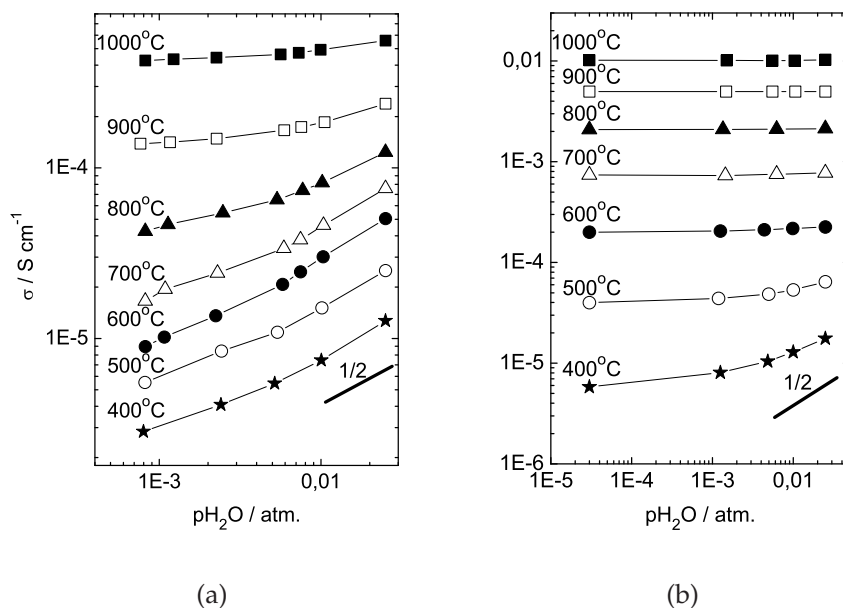
Totalledningsevne som funksjon av $p\text{O}_2$ og $p\text{H}_2\text{O}$

Figur 5.7 viser totalledningsevne som funksjon av $p\text{O}_2$ for $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_3$ ved temperatuene 600, 800 og 1000°C i H_2O -fuktet atmosfære. Det kan sees en $p\text{O}_2^{1/4}$ -avhengighet i oksiderende atmosfære mens ledningsevnen er uavhengig av $p\text{O}_2$ i reduserende atmosfære.

Figur 5.8 viser totalledningsevne som funksjon av $p\text{H}_2\text{O}$ for $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_3$ i 5 % hydrogen (figur 5.8(a)) og oksygen (figur 5.8(b)). I reduserende atmosfære kan det sees en $p\text{H}_2\text{O}^{1/2}$ -avhengighet ved temperaturer under 700°C , mens totalledningsevnen er uavhengig av $p\text{H}_2\text{O}$ ved høyere temperaturer. I oksiderende atmosfære nærmer avhengigheten seg en $p\text{H}_2\text{O}^{1/2}$ -avhengighet ved de høyeste vanndamptrykkene ved 400°C , mens totalledningsevnen ser ut til å være helt uavhengig av $p\text{H}_2\text{O}$ ved temperaturer over 600°C .



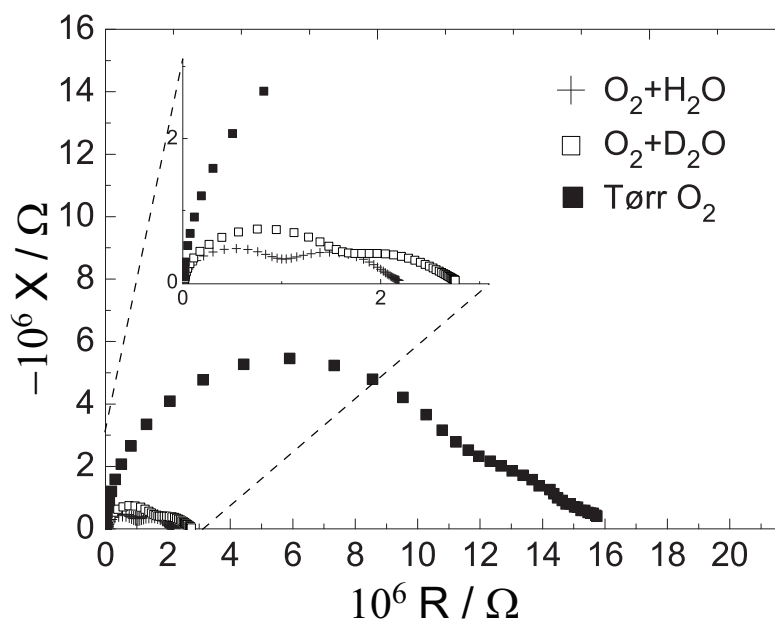
Figur 5.7: Totalledningsevne som funksjon av pO_2 for $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_3$ ved temperaturene 600, 800 og 1000°C i H_2O -fuktet atmosfære.



Figur 5.8: Totalledningsevne som funksjon av pH_2O for $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_3$ i (a) reduserende atmosfære og (b) oksiderende atmosfære.

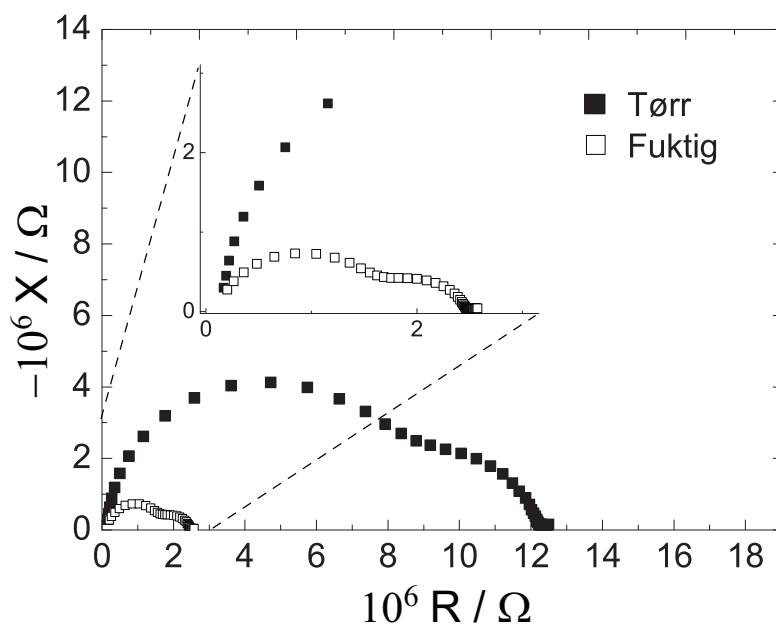
Impedansmålinger

Figur 5.9 viser et impedanssveip for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ ved 300°C i tørr, H_2O - og D_2O -fuktet O_2 . Halvsirkelen nærmest origo representerer bulkmotstand, mens den neste halvsirkelen representerer korn grense motstand. Det kan sees at impedansen øker med minkende vanndamptrykk for både bulk og korn grenser. Det kan og sees at impedansen er større ved D_2O -fukting enn H_2O -fukting. Dekonvoluterte impedanssveip som funksjon av vanndamptrykk ved temperaturene 400 og 500°C i oksiderende atmosfære bekreftet at pH_2O -avhengighetene fra 10 kHz-målingene representerte bulkledningsevne ved disse temperaturene.



Figur 5.9: Impedanssveip av $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ i tørr, H_2O - og D_2O -fuktet O_2 ved 300°C

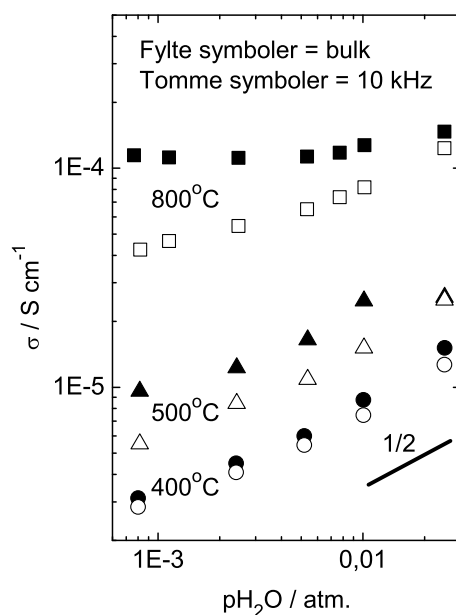
Figur 5.10 viser et impedanssveip for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ ved 400°C i reduserende atmosfære ved 0,025 og 0,0008 atmosfæres vanndamptrykk. Det kan sees at impedansen øker med minkende vanndamptrykk for både bulk og korngrenser. Dekonvoluterte impedanssveip ved 400 og 500°C i Harmix som funksjon av pH_2O viste at bulk og korngrenser hadde omtrent lik pH_2O -avhengighet ved disse temperaturene. Ved 800°C ble det observert at korngrenseledningsevnen viste større pH_2O -avhengighet enn bulkledningsevnen.



Figur 5.10: Impedanssveip av $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ i tørr og H_2O -fuktet Harmix ved 400°C

Totalledningsevne sammenliknet med bulkledningsevne

Fra impedansmålinger viste det seg at 10 kHz-målingene i tillegg til bulkledningsevnen også omfattet korngrenser ved temperaturer over 500°C i reduserende atmosfære. Korngrensebidraget var størst ved lave vanndamptrykk. Figur 5.11 viser bulkledningsevne fra dekonvoluterte impedanssveip og totalledningsevne fra 10 kHz-målinger som funksjon av p_{H_2O} for $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_3$ ved temperaturene 400, 500 og 800°C i reduserende atmosfære. Det kan sees at bulkledningsevnen er uavhengig av p_{H_2O} ved en lavere temperatur enn totalledningsevnen fra 10 kHz-målingene.



Figur 5.11: Totalledningsevne i bulk som funksjon av vanndamptrykk sammenliknet med totalledningsevne fra 10 kHz-målinger for $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_3$ i H_2O -fuktet H_2 .

5.2.2 $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$

Ledningsevne målingene av $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (prøve 1.3) viste etter en serie med målinger brått en merkbar forandring. Denne forandringen så ut til å være et resultat av at en annen ladningsbærer nå dominerte ledningsevnen ved temperaturer under 600°C . Etter at forandringen i ledningsevnen var observert ble prøven tatt ut av målecellen og oppbevart i luft i omtrent 4 måneder. Ledningsevne målingene av $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ vil derfor presenteres som tre måleserier, der måleseriene 1 og 2 er målingene utført i samme måleperiode henholdsvis før og etter forandringen i ledningsevne ble observert, mens måleserie 3 er målinger utført etter at prøven hadde hatt et måleopphold.

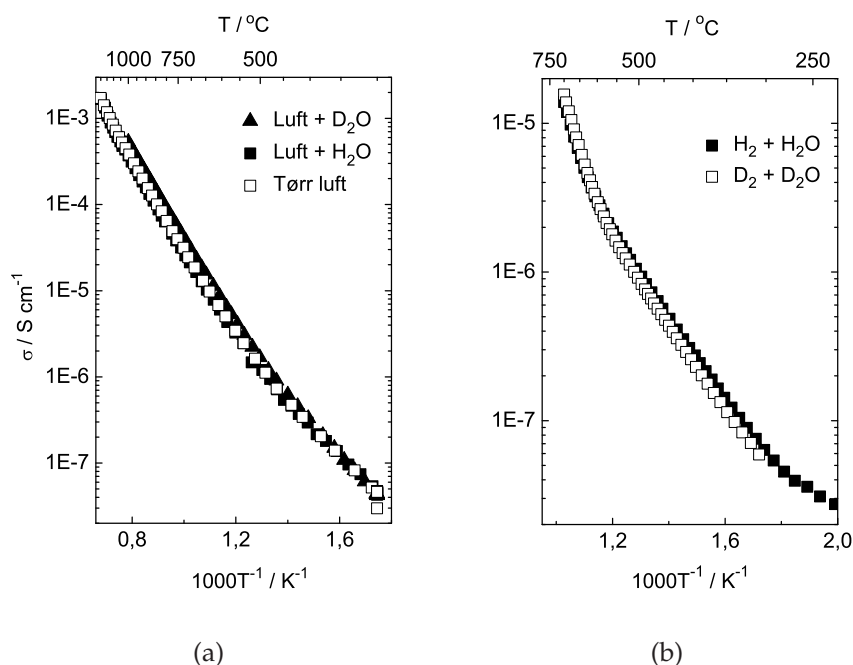
I serie 1 og 3 viste dekonvoluterte impedanssveip at 10 kHz-målingene representerte bulkledningsevnen opp til 600°C i reduserende atmosfære ved høyt og lavt vanndamptrykk. Ved temperaturer over 700°C viste impedanssveip kun en halvsirkel som representerte både bulk- og korn grensemotstand. I serie 3 ble det også gjort flere impedansmålinger i oksiderende atmosfære, der impedanssveipene kun viste en halvsirkel opp til 700°C , som på bakgrunn av kapasitansen ble anslått til å i hovedsak representere bulkmotstanden. Ved høyere temperaturer representerte 10 kHz-målingene både bulk og korn grenser.

Fordi bulk- og korn grensemotstanden var vanskelige å skille ved de temperaturområdene der 10 kHz-målingene målte på begge, vil ikke bulkledningsevnen beregnes på bakgrunn av impedanssveip. Det er imidlertid verdt å merke seg at 10 kHz-målingene gir best fremstillingen av bulkledningsevnen ved temperaturer under 600 og 700°C i henholdsvis reduserende og oksiderende atmosfære.

Måleserie 1

Figur 5.12 viser totalledningsevne som funksjon av invers temperatur for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ved temperaturer fra 1200 - 300°C og 750 - 200°C i henholdsvis oksiderende (figur 5.12(a)) og reduserende (figur 5.12(b)) atmosfære. Det kan sees at ledningsevnen i oksiderende atmosfære er tilnærmet lik i tørr, H_2O - og D_2O -fuktet luft ved alle målte temperaturer. I

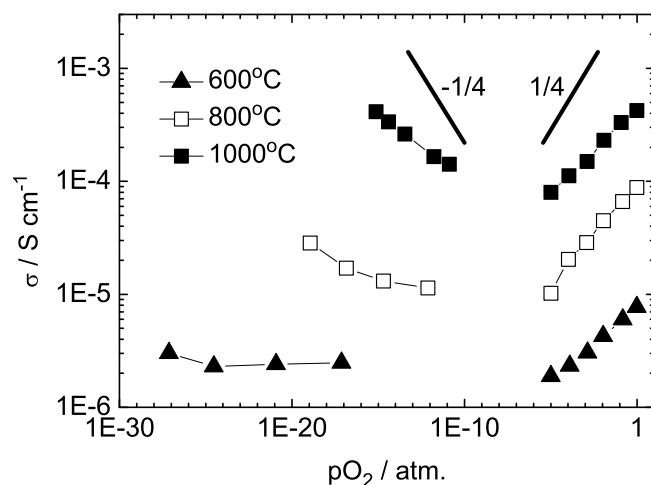
reduserende atmosfære kan det sees at ledningsevnen er noe lavere i D₂O-fuktet D₂ enn i H₂O-fuktet H₂ ved temperaturer under 500°C, men denne effekten er liten.



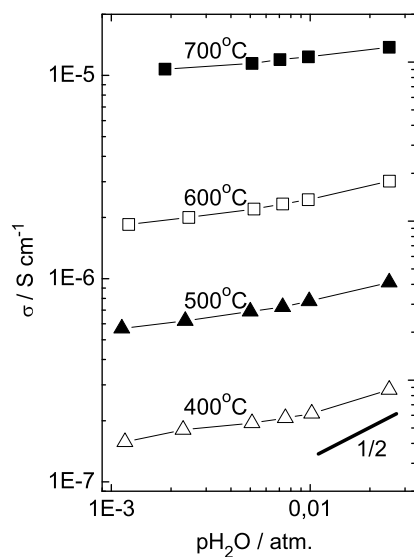
Figur 5.12: Totalledningsevne som funksjon av invers temperatur for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ fra måleserie 1 i (a) oksiderende atmosfære (luft) og (b) reduserende atmosfære (hydrogen).

Figur 5.13 viser totalledningsevne som funksjon av $p\text{O}_2$ for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ved temperaturene 600, 800 og 1000°C i H₂O-fuktet atmosfære. Det kan sees en $p\text{O}_2$ -avhengighet på mindre enn $p\text{O}_2^{1/4}$ og $p\text{O}_2^{-1/4}$ ved 1000°C i henholdsvis oksiderende og reduserende atmosfære. Ledningsevnen $p\text{O}_2$ -avhengigheter blir svakere ved lavere temperaturer, og ved 600°C i reduserende atmosfære er ledningsevnen nesten uavhengig av $p\text{O}_2$.

Figur 5.14 viser totalledningsevne som funksjon av $p\text{H}_2\text{O}$ for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ved temperaturene 400, 500, 600 og 700°C i reduserende atmosfære. Det kan sees en avhengighet som nærmer seg $p\text{H}_2\text{O}^{1/2}$ for de høyeste vanndamptrykkene ved 400°C, men avhengigheten blir svakere ved lavere vanndamptrykk og høyere temperaturer.

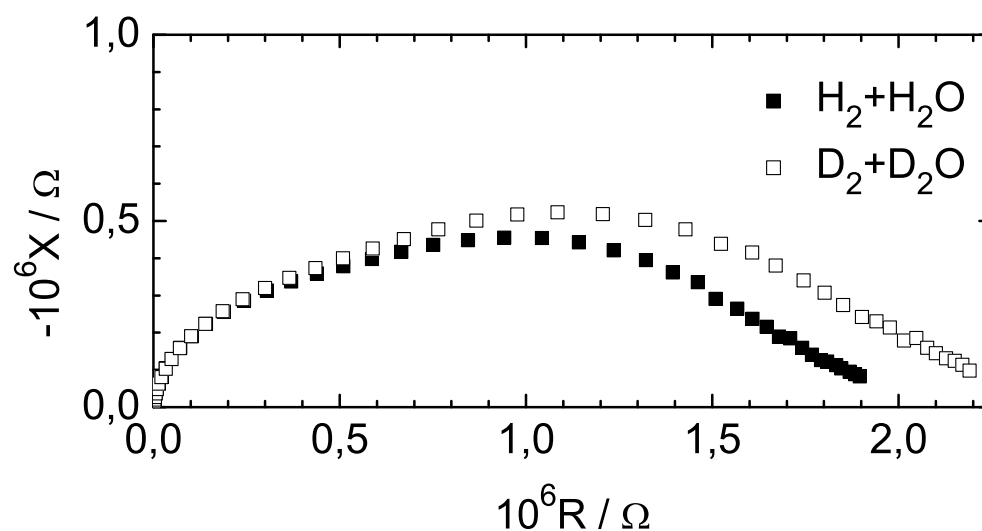


Figur 5.13: Totalledningsevne som funksjon av pO_2 for $LaMg_{0,52}Ti_{0,48}O_3$ ved temperaturene 600, 800 og 1000°C i H_2O -fuktet atmosfære fra måleserie 1.



Figur 5.14: Totalledningsevne som funksjon av pH_2O for $LaMg_{0,52}Ti_{0,48}O_3$ ved temperaturene 400, 500, 600, og 700°C i reduserende atmosfære fra måleserie 1.

Figur 5.15 viser et impedanssveip for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ved 450°C i H_2O -fuktet H_2 og D_2O -fuktet D_2 . Bulk og korngrenser sees som to halvsirkler som delvis overlapper. Halvsirkelen ved de høyere frekvensene representerer bulk, mens halvsirkelen ved de lavere frekvensene representerer korngrenser. Det kan sees at både bulk- og korngrensemotstanden er noe høyere i D_2O -fuktet D_2 enn i H_2O -fuktet H_2 .

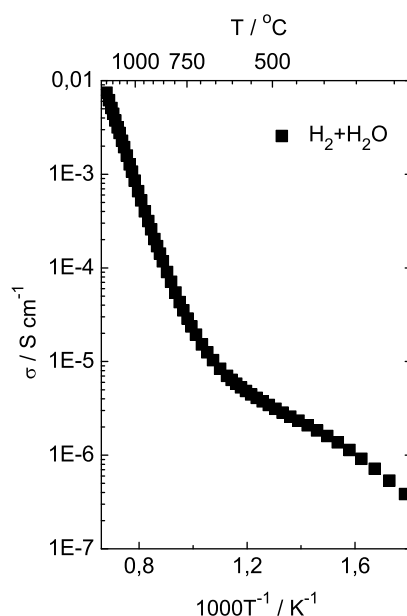


Figur 5.15: Impedanssveip av $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ved 450°C i H_2O -fuktet H_2 og D_2O -fuktet D_2 fra måleserie 1.

Måleserie 2

I måleserie 1 var totalledningsevne som funksjon av temperatur i reduserende atmosfære det siste som ble målt for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (figur 5.12(b)). Disse målingene ble gjort fra 750 - 200°C . Temperaturen ble så økt til 1000°C og prøven ble utsatt for denne temperaturen i omtrent 3 døgn, fortsatt i reduserende atmosfære. Totalledningsevnen ble så målt som funksjon av temperatur og viste en markant forandring fra tidligere målinger. Den-

ne målingen var den første i måleserie 2. Figur 5.16 viser totalledningsevne som funksjon av invers temperatur for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$, serie 2, ved temperaturene 1200-250°C i reduserende atmosfære, etter at ledningsevnen viste forandring. Forandringen så ut til å være et resultat av at en annen ladningsbærer nå dominerte ledningsevnen ved temperaturer under 600°C. For å forsikres om at de nye resultatene var reproducerbare ble ledningsevnen som funksjon av temperatur målt en gang til i samme atmosfære, men denne gangen fra 700°C. Resultatene viste seg å være reproducerbare.



Figur 5.16: Totalledningsevne som funksjon av invers temperatur for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ved temperaturene 1200-250°C i H_2O -fuktet H_2 , fra måleserie 2.

Måleserie 3

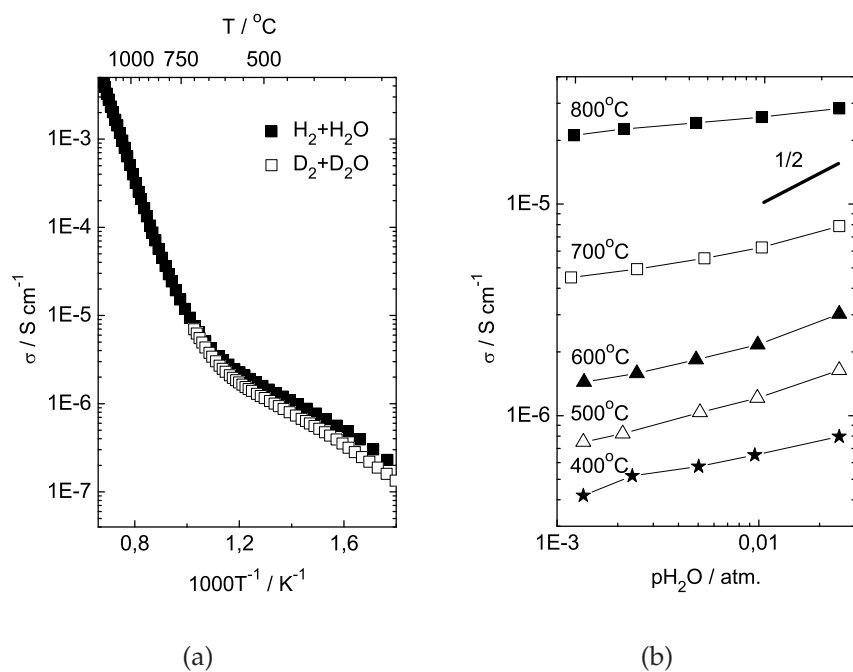
Etter målingene av $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ i måleserie 2 ble prøven tatt ut av målecellen og oppbevart i luft. Det ble utført røntgendiffraksjon på prøven

etter måling, men resultatet ga ingen forskjell fra røntgendiffraksjonen utført før måling. Etter omtrent 4 måneder ble prøven igjen gjort klar for videre målinger av ledningsevne. Disse målingene utgjør måleserie 3.

Figur 5.17 viser totalledningsevne som funksjon av invers temperatur for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ved temperaturer fra 1200-250°C i H_2O -fuktet H_2 og D_2O -fuktet D_2 (figur 5.17(a)) og som funksjon av $p\text{H}_2\text{O}$ ved temperaturene 400, 500, 600, 700 og 800°C (figur 5.17(b)), utført i måleserie 3. Fra målingene av totalledningsevnen som funksjon av temperatur (figur 5.17(a)) kan det sees at ledningsevnen i D_2O -fuktet D_2 er lavere enn i H_2O -fuktet H_2 ved temperaturer under omtrent 600°C. Fra målingene av totalledningsevnen som funksjon av $p\text{H}_2\text{O}$ (figur 5.17(b)) kan det ved 500 og 600°C sees en avhengighet på nesten $p\text{H}_2\text{O}^{1/2}$ ved høye vanndamptrykk. Avhengigheten ble svakere ved lavere vanndamptrykk og høyere temperatur. Avhengigheten ser også ut til å være svakere ved 400°C, men det er sannsynlig at disse målingene ikke ble gjort i likevekt.

Målinger av totalledningsevne som funksjon av temperatur for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ble også utført ved temperaturer fra 1200-250°C i tørr, H_2O - og D_2O -fuktet O_2 . Disse målingene så ikke ut til å vise stor forskjell fra målingene utført i måleserie 1, men ved temperaturer under 400°C var målingene preget av målestøy slik at de ble vanskelige å tolke.

Etter målinger i oksiderende atmosfære ble totalledningsevne som funksjon av temperatur igjen målt for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ved temperaturer fra 1000-250°C i H_2 -fuktet H_2 . Det viste seg at den første målte totalledningsevnen i serie 3 var reproducerbar.



Figur 5.17: Totalledningsevne for $\text{LaMg}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ fra måleserie 3 i reduserende atmosfære (a) som funksjon av invers temperatur ved temperaturene 1200-250°C i H_2O -fuktet H_2 og D_2O -fuktet D_2 og (b) som funksjon av pH_2O ved temperaturene 400, 500, 600, 700 og 800°C.

Kapittel 6

Diskusjon

Det vil i dette kapittelet foretas en sammenlikning av syntesemetodene brukt i oppgaven, og en gjennomgang av resultatene for å forklare defektsituasjoner. Ut i fra den antatte defektmodellen kan termodynamiske og kinetiske parametere tilpasses og partialledningsevner beregnes. Disse vil sammenliknes med tidligere ledningsevnestudier der dette finnes. Avvik fra tidligere studier og uventede observasjoner gjennom målinger vil bli forsøkt forklart. Det vil til slutt foretaes en sammenlikning mellom de to forbindelsene $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ og $\text{LaMg}_{0,5+x}\text{Ti}_{0,5-x}\text{O}_3$, og mulige forklaringer på hvorfor de to forbindelsene viser forskjellige ledningsevner blir gitt.

6.1 Sammenlikning av sitratmetoden og kerammetoden

For en forbindelse som krever høy temperatur for reaksjon kan sitratmetoden virke mer hensiktsmessig enn kerammetoden for å begrense agglomeratdannelse, dersom alle utgangsstoffene lett lar seg løse. Imidlertid vil det alltid løses noe glass under syntesen, avhengig av syrekonsentrasjonen, slik at forurensninger introduseres. Dersom ett eller flere av utgangsstoffene krever høy syrekonsentrasjon for og løses, kan mengden forurensning som introduseres i prøven bli så stor at prøvens egenskaper tydelig påvirkes og kerammetoden bør benyttes.

6.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$

6.2.1 Fasesammensetning

I $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ (prøve 2.4-1) ble det observert jevnt fordelte utfellinger av Sc_2O_3 i SEM, uten at det ble observert andre synlige utfellinger. Ettersom røntgenanalyse indikerte LaScO_3 som hovedfase, indikerte utfellingene av Sc_2O_3 understøkiometri med hensyn på Sc. EDS analyse av hovedfasen indikerte forurensninger av Si og Al, der Al forekom i mengder på gjennomsnittlig 3,8 at.%. Med en ioneradius på 0,4 Å antas Si å være for liten til å substituere for Sc. Ioneradien til Al på 0,54 Å er derimot nærmere den ideelle ioneradien for B-plass substitusjon i LaScO_3 , som oppgis å være omtrent lik ioneradien til Mg, altså 0,72 Å [40]. LaAlO_3 er rombohedral ved romtemperatur og har gitterparametere $a=5,37$ Å og $c=13,11$ Å [65]. Ved omtrent 550°C finner en faseovergang til kubisk symmetri sted, der gitterparameterene er 3,81 Å. Ut i fra strukturen ser ikke Al ut til å være veldig løselig i LaScO_3 , som er ortorombisk med gitterparametere 5,78, 5,79 og 8,09 Å (avsnitt 3.3.1). Imidlertid er det rapportert om 5 % Al-substitusjon på Sc-plass for omtrent 30 % Sr-dopet LaScO_3 [33]. Det antas derfor at Al kan ha substituert for Sc i $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$. Den store mengden Al i prøven antas å stamme fra aluminiumsfolie, som under syntesen ble brukt til å dekke for begerglasset under gelering av kationene. Senere forsøk viste at aluminiumsfolie lot seg løse under betingelsene i geleringsprosessen. Det viste seg at mengden aluminium i folien som ble brukt tilsvarte mengden Sc i prøven. Dersom 1/5 av aluminiumsfolien har gått i oppløsning ved og utsettes for syreblandingen benyttet under syntesen, forklarer dette den store mengden Al funnet i prøven. Forurensningene av Si antas å ha dannet forbindelser med A-kationene i korn grensene.

6.2.2 Defektsituasjon

Alle observerte trykkavhengigheter for totalledningsevnen til $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ (prøve 2.4-1), gitt i kapittel 5.2.1, vil forklares med den totale elektronøytraliteten gitt i likning 6.1 og brouwerdiagrammene for defektkonsentra-

sjonenes pO_2 - og pH_2O -avhengigheter gitt i kapittel 2.2.3, figur 2.2.

$$p + 2[v_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^\bullet] = [Sr'_{La}] + n \quad (6.1)$$

Den målte totalledningsevnen til $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ viste ingen pO_2 -avhengighet i reduserende atmosfære, og en tilnærmet $\text{pO}_2^{1/4}$ -avhengighet i oksiderende atmosfære (figur 5.7). Disse pO_2 -avhengighetene stemte overens med tidligere ledningsevnestudier av akseptordopet LaScO_3 [41, 5, 6]. Ved sammenlikning med brouwerdiagrammet av defektkonsentrasjonens pO_2 -avhengighet indikerer dette at elektronøytraliteten i materialet er dominert av ioniske defekter, som vist i likning 6.2.

$$2[v_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^\bullet] = [Sr'_{La}] \quad (6.2)$$

I reduserende atmosfære domineres totalledningsevnen av ioniske defekter, mens totalledningsevnen er dominert av en minoritetskonsentrasjon av elektronhull i oksiderende atmosfære. Den dominerende elektronhullledningsevnen skyldes høyere mobilitet for elektronhullene enn for de ioniske defektene.

I reduserende atmosfære viste den målte totalledningsevnen en tilnærmet $\text{pH}_2\text{O}^{1/2}$ -avhengighet ved temperaturer opp til 700°C , mens pH_2O -avhengigheten var avtagende, men observerbar opp til 900°C (figur 5.8(a) og figur 5.6(b)). I oksiderende atmosfære var pH_2O -avhengigheten nærmest fraværende ved temperaturer ned til 600°C , og kun ved de høyeste pH_2O ved 400°C nærmet totalledningsevnen seg en $\text{pH}_2\text{O}^{1/2}$ -avhengighet (figur 5.8(b) og figur 5.6(a)). Dette indikerer økt konsentrasjon av protoner, som gir økt protonledningsevne ved økende pH_2O og lavere temperaturer, noe som bekreftes av den observerte isotopeffekten (figur 5.6(b) og figur 5.6(a)). At ledningsevnen kun følger en tilnærmet $\text{pH}_2\text{O}^{1/2}$ -avhengighet som ikke blir avtagende ved høyere pH_2O , indikerer at materialet ikke blir fullstendig hydratisert. De protoniske defektene er da minoritetsdefekter, men dominerer ledningsevnen grunnet høyere mobilitet enn oksygenioner. At pH_2O -avhengigheten var svakere i oksiderende atmosfære skyldes høyere mobilitet av elektronhull.

6.2.3 Korngrenseeffekt

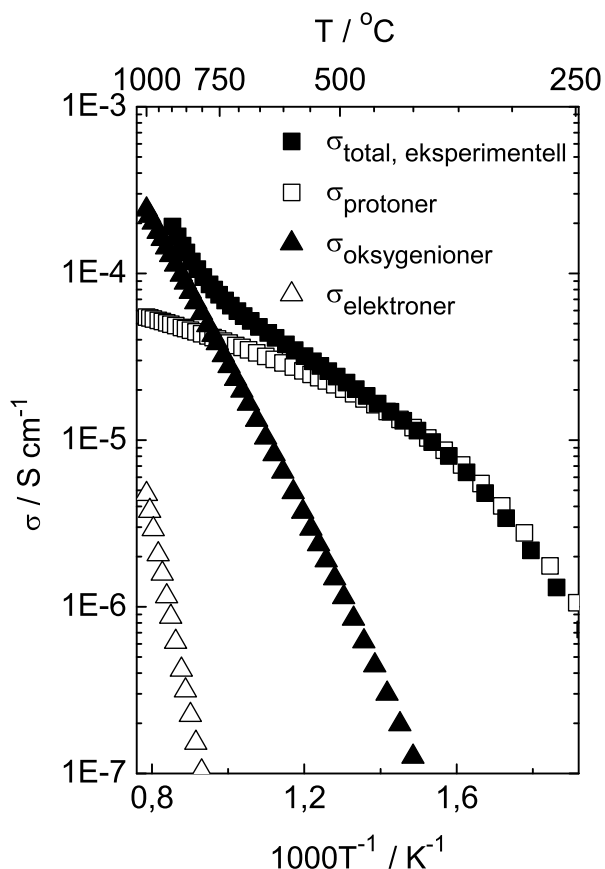
Dekonvoluterte impedanssveip av totalledningsevnen som funksjon av pH_2O i reduserende atmosfære (figur 5.11) viste at bulkledningsevnen pH_2O -avhengighet ble svakere allerede ved $500^\circ C$, og tilnærmet fraværende allerede ved $800^\circ C$, i motsetning til hva 10 kHz-målingene viste. Dette kan indikere en protonledende sekundærfase i korngrensene. Fra bulkledningsevnen pH_2O -avhengighet kan det antas at protoner dominerer materialets totalledningsevne opp til omtrent $600^\circ C$, noe som samsvarer med tidligere studier utført av Nomura et al. [6] og Liu et al. [7]. Lybye et al. [5] oppgir imidlertid dominerende protonledning opp til $800^\circ C$. Basert på skifte av stigningstall for σT som funksjon av invers temperatur ser det ut til at målingene utført av Fujii et al. [41] viser dominerende protonledningsevne opp til omtrent 700 - $800^\circ C$.

6.2.4 Kurvetilpasning

Den dominerende elektronøytraliteten gitt i likning 6.2 ble sammen med uttrykkene for hydratiseringsentalpi (likning 2.17, kapittel 2.2.3) og partielledningsevne (likning 2.28, kapittel 2.3.2) brukt som utgangspunkt for kurvetilpasning av totalledningsevnen. Fra kurvetilpasningen kunne transportparametere for partielledningsevner ekstraheres. Kurvetilpasning ble utført med programmet *TableCurve 2D for Windows* [66]. Utledning er gitt i vedlegg B

Figur 6.1 viser den målte totalledningsevnen og de tilpassede partielledningsevnene for protoner, oksygenioner og elektroner som funksjon av invers temperatur for $La_{0,9}Sr_{0,1}ScO_3$ ved temperaturer fra 900 - $250^\circ C$ i reduserende, fuktig atmosfære. Kurvetilpasningen er gjort fra 10 kHz-målinger. Tabell 6.1 viser de tilhørende transportparameterene fra kurvetilpasningen. Standardavvik er beregnet fra transportparametere ekstrahert fra kurvetilpasning av totalledningsevne som funksjon av pH_2O ved temperaturer fra 400 - $800^\circ C$ i reduserende atmosfære. For pH_2O -avhengigheten ved $800^\circ C$ ble bulkledningsevne fra dekonvoluterte impedanssveip, tilpasset med ekvivalentkretser som forklart i kapittel 2.4, benyttet. De ekstraherte parameterene for elektronene regnes som usikre

ettersom elektronene utgjør et lite bidrag til totalledningsevnen.



Figur 6.1: Eksperimentell totalledningsevne og tilpassede partiellledningsevner som funksjon av inners temperatur fra 10 kHz-målinger for $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_3$ ved temperaturintervallet 900-250°C i H_2O -fuktet H_2 .

Ettersom 10 kHz-målingene antas å indikere protonledning ved høyere temperatur enn hva den rene bulkledningsevnen gjør, bidrar dette til ytterligere usikkerhet spesielt for hydratiseringsentalpien, som kan antas å være mindre negativ enn hva som er oppgitt i tabell 6.1.

Plot av $\ln(\sigma T)$ mot $1/T$ i temperaturintervallet 300-150°C i reduserende atmosfære ga en mobilitetsentalpi på 68 kJ/mol (0,70 eV) for protoner, og 69 kJ/mol (0,71 eV) for deuterium (likning 2.28, kapittel 2.3.2). Disse

Tabell 6.1: Ekstraherte transportparametere fra kurvetilpasning av totallednings-
evne som funksjon av invers temperatur for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ ved temperaturer fra
900-250°C i H_2O -fuktet H_2 .

Ladningsbærer	Tilpasset parameter	Verdi
$\text{OH}_{\text{O}_\text{O}}^\bullet$	ΔH_{hydr}^0	$-70 \pm 20 \text{ kJ/mol}$
	ΔS_{hydr}^0	$-130 \pm 4 \text{ J/molK}$
	$u_{\text{OH}_{\text{O}_\text{O}}^\bullet}^0$	$15 \pm 7 \text{ cm}^2\text{K/Vs}$
	$\Delta H_{m,\text{OH}_{\text{O}_\text{O}}^\bullet}$	$68 \pm 3 \text{ kJ/mol}$
$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	$u_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^0$	$7 \pm 5 \text{ cm}^2\text{K/Vs}$
	$\Delta H_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$	$90 \pm 6 \text{ kJ/mol}$
e'	$K_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{1/2} u_{\text{e}'}^0 K_i$	$1800 \pm -$
	$E_{a,\text{e}'}$	$300 \pm - \text{ kJ/mol}$

verdiene stemmer overens med den tilpassede mobilitetsentalpien oppgitt i tabell 6.1. Transporttall beregnet fra likningene i avsnitt 2.3.3 [12, 13] viste seg å være større enn 1, og mobilitetsentalpien for protoner og deuterium avvike fra hverandre med 0,01 eV. Dette indikerer at den klassiske isotopeffekt modellen [11] ikke er en bra tilnærming for protoner i LaScO_3 , men at det er mulig at den semi-klassiske modellen kan benyttes.

Tabell 6.2 viser tilpasset protonledningsevne og mobilitetsentalpi for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ sammenliknet med oppgitte litteraturverdier. Lybye et al. [5] og Fujii et al. [41] oppgir den ioniske ledningsevnen i sine studier. Ettersom Lybye et al. kommer fram til at protonledning dominerer ved temperaturer under 800°C kan det antas at $\sigma_i = \sigma_{\text{OH}}$ ved lavere temperaturer. Temperaturområdet for dominerende protonledning fra målingene utført av Fujii et al. ble anslått å være 700-800°C. Dermed må det antas at Fujiis ioneledning kan inneholde bidrag fra oksygenioner ettersom denne er oppgitt ved 800°C.

Fra tabell 6.2 kan det sees at den tilpassede protonledningsevnen for $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ScO}_3$ er 1,5-2,5 dekaner lavere enn de oppgitte litteraturverdiene. Dette kan skyldes en lavere effektiv akseptordoping enn først antatt.

Tabell 6.2: Tilpasset protonledningsevne og mobilitetsentalpi for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ sammenliknet med oppgitte litteraturverider. Ledningsevner er oppgitt i S/cm og som totalledningsevne om annet ikke er bemerket.

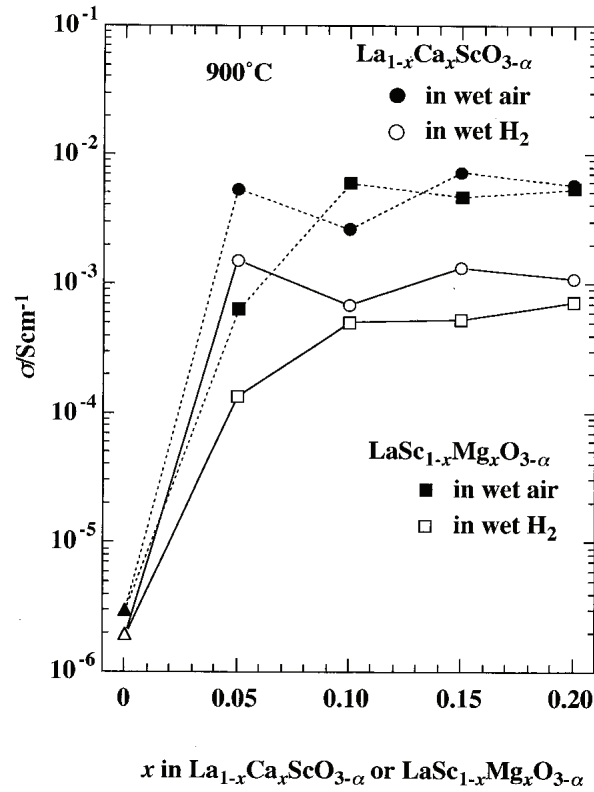
Forbindelse	600°C	800°C	1000°C	$\Delta H_{mob} / \text{eV}$
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ prøve 2.4-1	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	0,70
$\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Sc}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{O}_3$ (σ_i) Lybye et al.[5]	$0,7 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	0,83
$\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{ScO}_3$	6×10^{-3}	-	-	0,55
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ScO}_3$ (σ_{OH}) Nomura et al.[6]	4×10^{-3}	-	-	0,54
$\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ScO}_3$ Fujii et al.[41]	-	$2,9 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	-
$\text{La}_{0,97}\text{Sr}_{0,03}\text{ScO}_3$ Liu et al. [7]	$4,9 \times 10^{-3}$	-	-	0,59

En mulighet er at det kan ha blitt dannet sekundærfaser med Si i korn-grensene, som delvis kan ha forhindret løsning av Sr på A-plass. Dersom Al har substituert for Sc kan også dette gi en lavere protonledningsevne ettersom LaAlO_3 ikke er en protonleder [34]. Fujii et al. [41] målte totalledningsevne som funksjon av dopingkonsentrasjon for $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_3$ i H_2O -fuktet luft og hydrogen. Figur 6.2 gjengir Fujiis resultater.

Sammenlikning av Fujiis resultater med den målte totalledningsevnen for $\text{La}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{ScO}_3$ ved tilsvarende betingelser (figur 5.6(b)) brukes til å anslå en effektiv akseptordoping på mellom 3 og 5 %.

Hydratiseringsentalpi

Hydratiseringsentalpien ekstrahert fra kurvetilpasning av totallednings-evne, oppgitt i tabell 6.1 var $-70 \pm 20 \text{ kJ/mol}$. Denne verdien er mindre negativ enn Glöckners rapporterte verdi på -146 kJ/mol [25], tilpasset fra målinger utført av Lybye et al. [5]. Forskjellen i hydratiseringsentalpi kan



Figur 6.2: Totalledningsevne som funksjon av dopingkonsentrasjon i $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_3$, gjengitt fra Fujii et al. [41].

skyldes substitusjon av Al på Sc-plass. En slik substitusjon vil gi en større verdi for ΔX_{B-A} og fra den empiriske korrelasjonen foreslått av Norby et al. [4] vil dette gi en mindre negativ hydratiseringsentalpi. Eksempelvis vil 20 og 10 % substitusjon med Al gi ΔX_{B-A} tilsvarende en hydratiseringsentalpi på henholdsvis omtrent 20 og 10 kJ/mol mindre negativ enn den forutsette verdien for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ på omtrent -130 kJ/mol. Den tilpassede hydratiseringsentropien på -130 J/molK samsvarte med de empiriske forventningene fra tap av et gassmolekyl per reaksjon.

Protonmobilitet

Fra tabell 6.2 kan det sees at den tilpassede mobilitetsentalpien for protoner i $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ er høyere enn hva som oppgis av Nomura

et al. [6] og Liu et al. [7], men lavere enn hva som oppgis av Lybye et al. [5]. Den høyere mobilitetsentalpien oppgitt av Lybye et al. kan sannsynligvis tilskrives assosiasjon mellom dopant og protoniske defekter ettersom den undersøkte forbindelsen er 10 % dopet både på A- og B-plass. $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ er imidlertid dopet med lik eller mindre mengde Sr på A-plass enn forbindelsene undersøkt av Nomura et al. [6]. Dersom det er slik at Al har substituert for Sc i $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ kan løsning av Al forandre vippingen av BO_6 -oktaedrene og det kan tenkes at det strukturelle avviket fra $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ bidrar til større grad av assosiering mellom akseptordopant og protonisk defekt.

Den tilpassede preekspensielle faktoren for mobilitet for protoner i $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ er oppgitt i tabell 6.1 med verdien $15 \pm 7 \text{ cm}^2 \text{ K/Vs}$. Fra likningene 3.5 og 3.6 i avsnitt 3.1.3 blir den teoretiske preekspensielle faktoren for protonmobilitet i LaScO_3 omtrent $1400 \text{ cm}^2 \text{ K/Vs}$. Med en såkalt *sticking property* på 0,1 blir den preekspensielle faktoren da $140 \text{ cm}^2 \text{ K/Vs}$, omtrent en faktor 10 ganger så høy som den tilpassede verdien. Studier av andre perovskitter har oppnådd verdier på $200 \text{ cm}^2 \text{ K/Vs}$ for $\text{BaTb}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_3$ og $80 \text{ cm}^2 \text{ K/Vs}$ for $\text{BaTh}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_3$ [60]. Det ser derfor ut til at den preekspensielle faktoren tilpasset for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ er for lav til å anses som pålitelig. Dette kan komme av at den virkelige dopingkonsentrasjonen ikke var kjent. Som beskrevet i avsnitt 6.2.4 kunne det se ut til at $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ bare var 3-5 % akseptordopet. Ettersom kurvetilpasningen er gjort under forutsetningen at prøven var 10 % akseptordopet vil dette bidra med signifikant feil til den tilpassede preekspensielle faktoren. Ved å sette dopingkonsentrasjonen til 4 % kunne en preekspensiell faktor på omtent $50 \text{ cm}^2 \text{ K/Vs}$ oppnås uten at dopinguavhengige parameterene ble variert i stor grad. Imidlertid passet kurven noe dårligere enn ved tilpasning med lavere verdier for den preekspensielle faktoren, og det er dermed sannsynlig at det er noe mer som påvirker den preekspensielle for protonmobilitet. Ettersom det antas at Al har substituert for Sc vil dette kunne påvirke mobiliteten. Al gir lite basiske oksygenioner, og det er kjent at LaAlO_3 ikke leder protoner [34]. Dette vil redusere den såkalte *sticking property*. Oksygenionene på et AlO_6 vil bli mindre basiske enn oksygenionene på

et ScO_6 -oktaeder, og et proton som hopper fra et ScO_6 -oktaeder til et AlO_6 -oktaeder vil ha liten sannsynlighet for å bli værende, og dermed mest sannsynlig hoppe tilbake. Substitusjon med Al vil som tidligere forklart påvirke hydratiseringsentalpien. Det kan imidlertid se ut som kurvetilpasningen ga en verdi nær den sanne for hydratiseringsentalpien, og at det hovedsaklig var den preekspansielle faktoren som i stor grad ble påvirket av feil dopingkonsentrasjon under kurvetilpasningen. Imidlertid ville nye kurvetilpasninger med lavere dopingkonsentrasjon likevel være forbundet med stor usikkerhet ettersom den virkelige dopingkonsentrasjonen ikke er kjent, og det antas at Al-substitusjon påvirker egenskapene til $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$.

6.3 $\text{LaMg}_{0,5+x}\text{Ti}_{0,5-x}\text{O}_3$

Totalledningsevnen i $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (prøve 1.3) viste etter en tid forandring i reduserende atmosfære som så ut til å være et resultat av at en annen ladningsbærer nå dominerte totalledningsevnen ved temperaturer under omtrent 600°C . Disse målingene er presentert under måleserie 2 og 3 i kapittel 5, der måleserie 3 er utført etter at prøven har blitt oppbevart 4 måneder i luft. Det antas at måleserie 2 og 3 best representerer materialets elektriske egenskaper. Måleserie 3 vil brukes som bakgrunn for å forklare materialets elektriske egenskaper, med unntak av totalledningsevns pO_2 -avhengighet, som på grunn av tidsbegrensning kun ble målt i måleserie 1.

6.3.1 Defektsituasjon

Alle observerte trykkavhengigheter for totalledningsevnen til $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (prøve 1.3) vil forklares med den totale elektronøytraliteten gitt i likning 6.3 og brouwerdiagrammene for defektkonsentrasjonenes pO_2 - og pH_2O -avhengigheter utledet i kapittel 2.2.3, figur 2.2.

$$p + 2[v_o^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_o^\bullet] = [\text{Mg}_{\text{Ti}}''] + n \quad (6.3)$$

Den målte totalledningsevnen til $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ viste mindre enn $\text{pO}_2^{1/4}$ -avhengighet i oksiderende atmosfære, og mindre enn $\text{pO}_2^{-1/4}$ -avhengighet i reduserende atmosfære ved 1000°C (figur 5.13). Imidlertid var pO_2 -avhengighetene avtagende ved lavere temperaturer, og ved 600°C var totalledningsevnen i reduserende atmosfære tilnærmet uavhengig av pO_2 . Det kan derfor tenkes at pO_2 -avhengighetene ville vært sterkere ved høyere temperaturer. Ved sammenlikning med brouwerdiagrammet av defektkonsentrasjonens pO_2 -avhengighet indikerer dette at elektronøytraliteten i materialet er dominert av ioniske defekter, som vist i likning 6.4.

$$2[v_o^{\bullet\bullet}] + [\text{OH}_o^\bullet] = [\text{Mg}_{\text{Ti}}''] \quad (6.4)$$

I reduserende atmosfære domineres totalledningsevnen av en minoritetskonsentrasjon av elektroniske defekter ved høye temperaturer og ioniske defekter ved temperaturer under 600°C . I oksiderende atmosfære domineres totalledningsevnen av en minoritetskonsentrasjon av elektronhull. De dominerende elektroniske ledningsevnene skyldes høyere mobilitet av disse i de aktuelle atmosfærer og temperaturintervaller.

I reduserende atmosfære viste den målte totalledningsevnen en tilnærmet $\text{pH}_2\text{O}^{1/2}$ -avhengighet kun ved de høyeste pH_2O opp til 600°C (figur 5.17(b) og figur 5.17(a)). Ved lavere pH_2O og høyere temperaturer var ledningsevnenes pH_2O -avhengighet avtagende. Dette indikerer økt konsentrasjon av protoner, og derav økt protonledningsevne ved økende pH_2O og lavere temperaturer, noe som bekreftes av den observerte isotopedefekten (figur 5.17(a)). I oksiderende atmosfære viste totalledningsevnen i måleserie 1 (figur 5.12(a)) og i måleserie 3 liten endring med tørr, H_2O - og D_2O -fuktet atmosfære. Ettersom målingene var preget av støy ved temperaturer under 400°C i oksiderende atmosfære er det imidlertid mulig at en viss endring med tørr, H_2O - og D_2O -fuktet atmosfære ville kunne blitt observert dersom målingene hadde vært av bedre kvalitet. At ledningsevnenes pH_2O -avhengighet i reduserende atmosfære ikke blir avtagende ved høyere pH_2O indikerer at materialet ikke blir fullstendig hydratisert, og de protoniske defektene er da minoritetsdefekter.

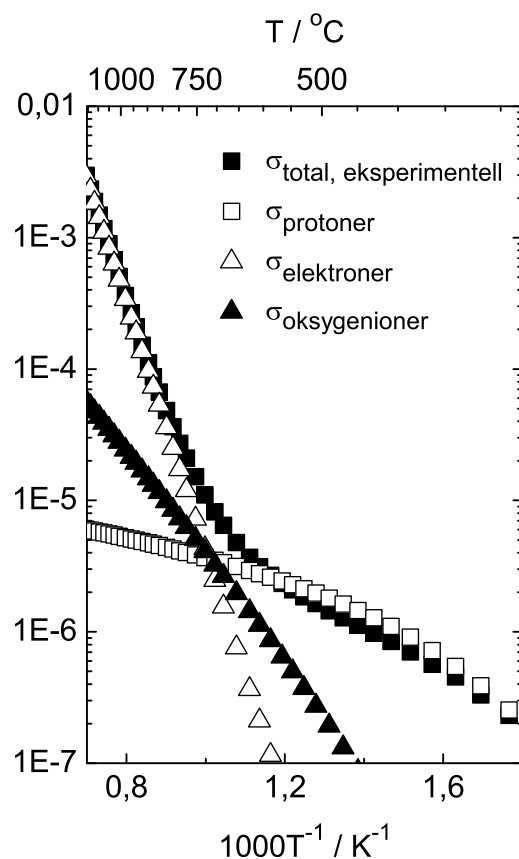
6.3.2 Kurvetilpasning

Den dominerende elektronøytraliteten gitt i likning 6.4 ble sammen med uttrykkene for hydratiseringsentalpi (likning 2.17 i kapittel 2.2.3) og partielledningsevne (likning 2.28 i kapittel 2.3.2) brukt som utgangspunkt for kurvetilpasning av totalledningsevnen. Fra kurvetilpasningen kunne transportparametere for partielledningsevner ekstraheres. Utledning er gitt i vedlegg B

Figur 6.3 viser den målte totalledningsevnen og de tilpassede partielledningsevnene for protoner, oksygenioner og elektroner som funksjon av invers temperatur for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ved temperaturer fra 1200-250°C i reduserende, fuktig atmosfære. Kurvetilpasningen er gjort fra 10 kHz-målinger.

Tabell 6.3 viser de tilhørende transportparameterene fra kurvetilpasningen. Standardavvik er beregnet fra transportparametere ekstrahert fra kurvetilpasning av totalledningsevne som funksjon av pH_2O ved temperaturer fra 400-700°C i reduserende atmosfære. Elektroner ble utelatt av kurvetilpasningen av pH_2O -avhengigheter ettersom de utgjør et lite bidrag til totalledningsevnen ved disse temperaturene. De ekstraherte parameterene for elektronene regnes som usikre ettersom elektronene utgjør et lite bidrag til totalledningsevnen ved temperaturer under 600°C.

Fra de tilpassede partielledningsevnene (figur 6.3) kan det sees at protoner dominerer totalledningsevnen ved temperaturer opp til 700°C mens elektroner dominerer fra 800°C. Plot av $\ln(\sigma T)$ mot $1/T$ (likning 2.28, kapittel 2.3.2) for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ i temperaturintervallet 350-200°C i reduserende atmosfære ga en mobilitetsentalpi for protoner på 66 kJ/mol (0,68 eV). Disse stemmer overens med verdiene ekstrahert fra kurvetilpasningen. Transporttall beregnet fra likningene i avsnitt 2.3.3 viste seg å være større enn 1 og dette indikerer at den klassiske isotopeffekt modellen ikke er en bra tilnærming for protoner i $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$. Plot av $\ln(\sigma T)$ mot $1/T$ for prøve 1.3 i temperaturintervallet 1000-900°C i reduserende atmosfære ga en aktiveringsenergi for elektroner på 165 kJ/mol (1,7 eV). Denne verdien stemte ikke overens med den ekstraherte verdien fra kurvetilpasningen, men dette kan komme av at



Figur 6.3: Eksperimentell totalledningsevne og tilpassede partielledningsevner som funksjon av invers temperatur fra 10 kHz-målinger for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ved temperaturintervallet 1200-250°C i H_2O -fuktet H_2 .

transportparameterene for elektroner består av mange korrelerte ledd. Dermed kan ikke den preeksponensielle faktoren for mobilitet skilles fra aktiveringsenergien.

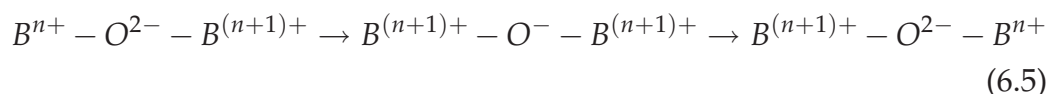
Elektronisk ledningsevne

At elektroner dominerer totalledningsevnen fra 800°C kommer av at forbindelsen inneholder Ti, som er et multivalent og dermed reduserbart grunnstoff. I tillegg til å gi en høyere elektronkonsentrasjon vil et multi-

Tabell 6.3: Ekstraherte transportparametere fra kurvetilpasning av totallednings-
evne som funksjon av inners temperatur for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ ved temperaturer
fra 1200-250°C i H_2O -fuktet H_2 .

Ladningsbærer	Tilpasset parameter	Verdi
$\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet x}$	ΔH_{hydr}^0	$-80 \pm 40 \text{ kJ/mol}$
	ΔS_{hydr}^0	$-130 \pm 10 \text{ J/molK}$
	$u_{\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet x}}^0$	$1 \pm 1 \text{ cm}^2\text{K/Vs}$
	$\Delta H_{m,\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet x}}$	$63 \pm 2 \text{ kJ/mol}$
$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	$u_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^0$	$1 \pm 1 \text{ cm}^2\text{K/Vs}$
	$\Delta H_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$	$80 \pm 3 \text{ kJ/mol}$
e'	$K_{\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}^{1/2} u_{\text{e}'}^0 K_i$	$2700 \pm -$
	$E_{a,\text{e}'}$	$300 \pm - \text{ kJ/mol}$

valent grunnstoff også være gunstig for elektronmobiliteten. Elektronisk ledning i perovskitter skjer gjennom overlapping av B-O-B bindinger gjennom Zerner-mekanisme vist i reaksjon 6.5.



Det kan sees fra reaksjon 6.5 at elektronmobilitet avhenger av et multivalent B-kation. Det er og gunstig med høy grad av orbitaloverlapp mellom B-kationen og oksygenionet, og denne overlappingen er størst ved B-O-B vinkler på 180°, som er tilfelle under kubisk symmetri. Vipping av BO_6 -oktaedrene reduserer orbitaloverlappet mellom B-kationene og oksygenionene, og en større barriere for elektronmobilitet oppstår. Ettersom $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ har monoklin symmetri vil dette virke negativt inn på elektronmobiliteten, og dermed er ikke denne veldig høy. I tillegg sitter Ti og Mg hovedsaklig på alternerende plasser og dermed vil orbitaloverlapp bare forekomme der Ti-ioner forekommer ved naboliggende oktaedre.

Hydratiseringsentalpi

Hydratiseringsentalpien ekstrahert fra kurvetilpasning av totallednings-evne, oppgitt i tabell 6.3, var -80 ± 40 kJ/mol. Denne verdien er omtrent 20 kJ/mol mindre negativ enn hva som forutses fra den empiriske korrelasjonen foreslått av Norby et al. [4]. Imidlertid er usikkerheten fra kurvetilpasningen stor, og den empirisk forutsette hydratiseringsentalpien ligger innenfor ett standardavvik av den tilpassede verdien. Det er også verdt å merke seg at korrelasjonen utledet av Norby et al. er en empirisk korrelasjon og dermed ikke en absolutt sannhet. Den tilpassede hydratiseringsentropien på -130 J/molK samsvarer med de empiriske forventningene fra tap av et gassmolekyl per reaksjon.

Protonmobilitet

De tilpassede mobilitetsparameterene for protoner i $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ er oppgitt i tabell 6.3 med verdiene 63 ± 2 kJ/mol og 1 ± 1 cm² K/Vs for henholdsvis mobilitetsentalpien og den preekspensielle faktoren for mobilitet. Den preekspensielle faktoren er merkbart lav. Utreknet fra likningene oppgitt i kapittel 3.1.3 er den preekspensielle faktoren for protonmobilitet i $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ 130 cm² K/Vs dersom det antas en såkalt *sticking property* på 0,1. Ettersom $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ innehar tre forskjellige oksygenplasser vil disse ha forskjellig basisitet. Dette kan bidra til å redusere sannsynligheten for at protonet holder seg på oksygenionet det hopper til, altså redusere den såkalte *sticking property*. Likevel må denne sannsynligheten være svært lav for å forklare den lave tilpassede verdien, og den gjennomsnittlige elektronegativiteten til B-kationene tilsier at det ikke er sannsynlig at dette alene kan være årsaken til den lave verdien for $u_{0,\text{OH}}$. En mulig forklaring på den lave mobiliteten kan være at den effektive dopingkonsentrasjonen det er tatt utgangspunkt i (4 %) ikke stemmer med den virkelige effektive dopingkonsentrasjonen. Dopingkonsentrasjonen må imidlertid settes til 0,0001 før kurvetilpasning gir en preekspensiell mobilitetsfaktor som likevel er en størrelsesorden mindre enn den teoretiske. Fra tidligere studier av doble perovskitter har den effektive protonkonsentrasjonen ekstrahert fra ledningsevнемålinger

vist seg å være en faktor 0,02 lavere enn den gravimetrisk målte [32]. Det kan derfor tenkes at disse observasjonene har sammenheng med strukturelle egenskaper. Münch et al. [18, 27] foreslår gjennom studier av SrTiO_3 og CaTiO_3 at frastøtning mellom protoner og Ti vil virke negativt inn på protondiffusjon fordi mer energi kreves for å oppnå en lineær $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ binding. Dette antas å øke mobilitetsentalpien for intraoktaedrisk protonoverføring. Avstanden mellom intraoktaedriske oksygenioner i SrTiO_3 og CaTiO_3 (2,8 og 2,7 Å) er sammenliknbar med avstander mellom intraoktaedriske oksygenioner i $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ (2,74-3,06). På bakgrunn av avstander mellom de intraoktaedriske oksygenionene (2,74-3,06 Å) og de interoktaedriske oksygenionene (Fra 3,34 Å og større) antas det og at protoner overføres intraoktaedrisk i $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$. I tilfellet $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ vil imidlertid et proton være bundet til et oksygenion som sitter mellom et TiO_6 -oktaeder og et MgO_6 -oktaeder. Frastøtning mellom protonet og et fireverdig Ti-ion vil være større enn frastøtning mellom protonet og et toverdig Mg-ion. Dette gir en større energibarriere som må overstiges dersom protonet skal transporteres langs kanten av et TiO_6 -oktaeder, enn om det skulle transporteres langs kanten av et MgO_6 -oktaederet. Dermed kan protonet ha en større sannsynlighet for overføring langs kanten av MgO_6 -oktaederet. Ettersom Ti og Mg stort sett sitter på alternerende plasser i gitteret kan dette da gi en lokalisering til MgO_6 -oktaederet. Ved en slik situasjon vil den langtrekkende protontransporten reduseres. Dette kan observeres ved en svært lav preeksponensiell faktor for protonmobilitet som følge av en svært lav effektiv protonkonsentrasjon.

Mobilitetsentalpien gjenspeiler et gjennomsnitt av energibarrierene protonet overviner. Denne må da bestå av bidrag fra energibarrieren for transport langs kanten av et TiO_6 -oktaeder og et MgO_6 -oktaeder, der transport langs TiO_6 -oktaederet antas å øke barrieren for langtrekkende transport. Assosiasjon mellom $[\text{Mg}_{\text{Ti}}'']$ og protoniske defekter kan også bidra til å øke barrieren for løsriving av et proton fra oksygenionet.

Effekt av antiplassedefekter

En egenskap som kan synes interessant for doble perovskitter som $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, er muligheten for dannelse av antiplassedefekter på B-plass. Sanyal et al. [67] studerte strukturell ordning og dannelse av antiplassedefekter i doble perovskitter ved Monte Carlo beregninger. Det ble vist at utilstrekkelig varmebehandling kunne føre til dannelse av antiplassedefekter, dvs. B'-kationer på B''-kation plass og omvendt. Hvordan dette påvirker strukturen kan muligens også påvirke protonmobilitet. Det kan tenkes at gitterrelaksjonen som en følge av dannelse av et antiplassedefektpar fører til at det skapes to like B-oktaedere. Om dette er tilfellet kan en situasjon tilnærmet lik situasjonen forklart i forrige avsnitt, der protonet er lokalisert til et oktaeder, finne sted. Dersom BO_6 -oktaederene fortsatt er forskjellige etter dannelse av antiplassedefekt, må imidlertid B-kationene på feil plass nødvendigvis få en effektiv ladning. Dette følger av at selve gitteret er ordnet, altså må beskrives med to forskjellige BO_6 -oktaedere. Avstandene mellom oksygenionene og B'-kationene er da ikke lik avstandene mellom oksygenionene og B''-kationene, og dermed må B-plassen være definert med en viss ladning motsatt av antiplassedefektene. Selv om defektparet tilsammen er nøytralt kan det da likevel tenkes at dannelse av antiplassedefekter kan virke negativt inn på mobiliteten. En effektivt negativ ladning på det ene kationet kan bidra til assosiasjon mellom kation og protonisk defekt, samtidig som det effektivt positivt ladede kationet kan bidra til økt energibarriere for lineære $\text{O-H}\cdots\text{O}$ bånd på grunn av frastøtning mellom proton og kation. Dersom antiplassedefektene finner sted på to naboliggende oktaedere vil energibarrieren for hopp mellom to oksygenioner øke ytterligere, med summen av den økte energien nødvendig for løsring av protonet fra oksygenionet og den økte energibarrieren for dannelse av et linært $\text{O-H}\cdots\text{O}$ bånd. Dermed kan mange assosiasjonsplasser for protonet skapes, selv uten at materialet er akseptordopet, og konsentrasjonen av de frie protonene reduseres betraktelig. For en uordnet struktur kan det imidlertid tenkes at begrensede konsentrasjoner av antiplassedefekter ikke vil hemme protonledning i like stor grad ettersom alle B-plasser er krystallografisk

like. En slik situasjon kan derfor tenkes å være en mulig forklaring på hvorfor det er observert en økning i protonledning ved en overgang fra ordnet til uordnet struktur for en og samme forbindelse.

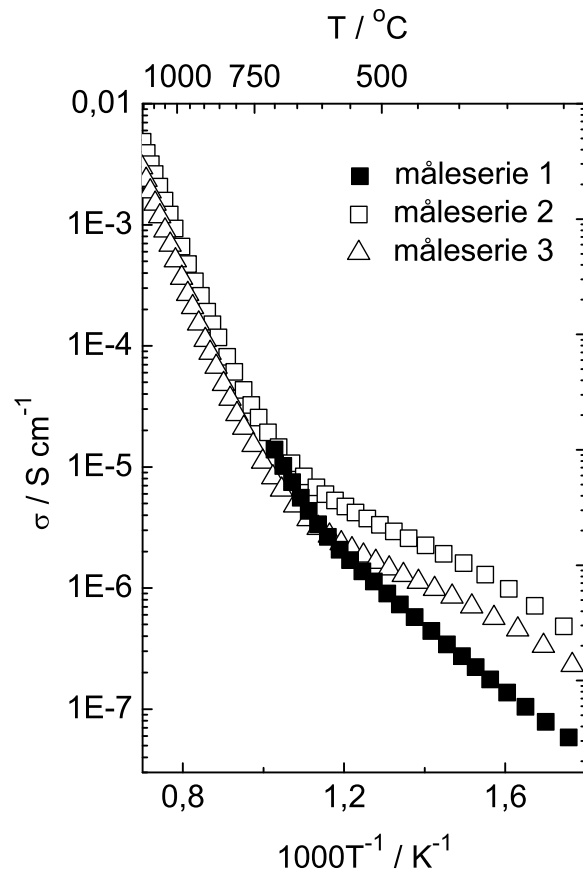
6.3.3 Observert endring i ledningsevne fra måleseriene 1-3

Den observerte forandringen i totalledningsevnen fra måleserie 1-3 for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ så ut til å være avhengig av temperaturer og atmosfærer prøven var blitt utsatt for. Figur 6.4 viser totalledningsevnene som funksjon av invers temperatur for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ i H_2O -fuktet reduserende atmosfære ved temperaturintervallet 1200-250°C for måleseriene 2 og 3, og 700-250°C for måleserie 1. Figur 6.5 viser totalledningsevnen som funksjon av invers temperatur for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ i oksiderende atmosfære for måleserie 1 og 3. Det kan sees at lite skiller de to kurvene, noe som indikerer en reversibel forandring for måleserie 1-3 med atmosfære.

Fra figur 6.4 kan det se ut til at kurve 1 ville vært brattere enn kurve 2 dersom ledningsevnen hadde blitt målt ved høyere temperaturer, og det kan sees at kurve 1 er brattere enn kurve 3. Den observerte forandringen i ledningsevnen fra måleserie 1-2 ser da ut til å skyldes høyere protonledningsevne og lavere elektronledningsevne. Målinger av totalledningsevne som funksjon av pH_2O i reduserende atmosfære i måleserie 1 (figur 5.14) og måleserie 3 (figur 5.17(b)) bekreftet økning i protonledning.

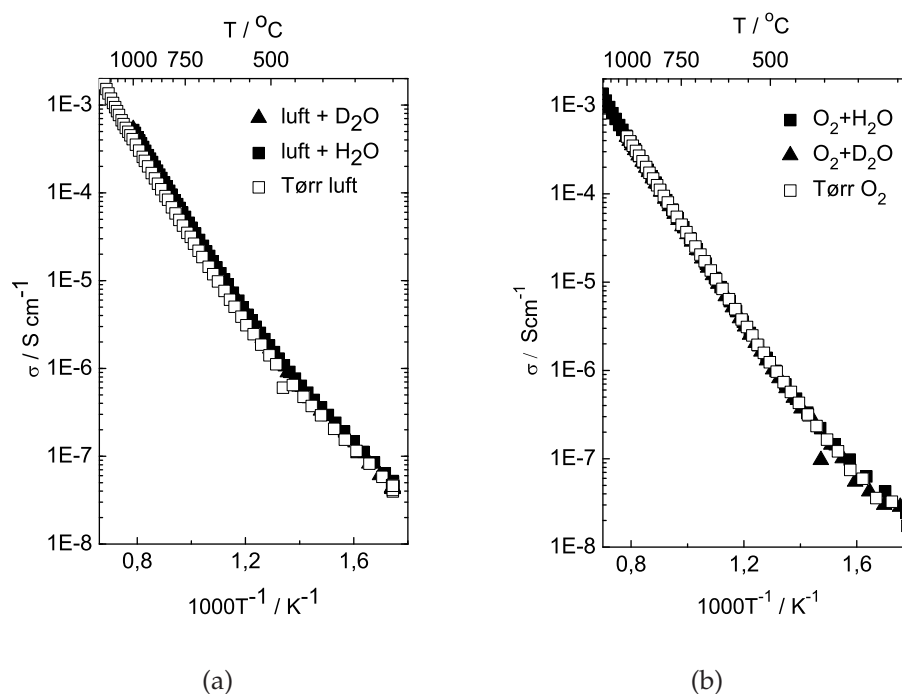
Impedansmålinger indikerte at forholdet mellom bulk- og korngrense-motstand ikke varierte i stor grad fra måleserie 1-3. Ledningsevnen i korn-grensene ble beregnet ved bruk av mursteinsmodellen, forklart i kapittel 2.4.4, under grensebetingelsen $\sigma_{\text{bulk}} > \sigma_{\text{kg}}$. Det kunne se ut til at korn-grense-motstanden ved lave temperaturer ikke hadde forandret seg i stor grad fra måleserie 1-3, men i dette temperaturintervallet nærmet korn-grense-motstanden seg instrumentets inngangsimpedans og målingene er derfor usikre.

En mulig forklaring på den observerte endringen fra måleserie 1-2 (kurve 1 og 2, figur 6.4) kan være at prøven ikke var overstøkiometrisk av Mg i måleserie 1, mens overstøkiometri av Mg forekom i større grad



Figur 6.4: Totalledningsevne som funksjon av inners temperatur for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ i reduserende atmosfære. Prøven hadde ikke vært utsatt for reduserende atmosfære ved høy temperatur i umiddelbart tidsrom før målingen av kurve 1. Før målingen av kurve 2 hadde prøven blitt utsatt for reduserende atmosfære ved 1000°C i 3 døgn. Kurve 3 ble målt etter at prøven hadde vært utsatt luft i flere måneder, men reduserende atmosfære ved $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ i et døgn umiddelbart før måling.

i måleserie 2. Dette gir en økning i effektiv akseptordopant, som kan forklare den økte protonledningsevnen og reduserte elektronledningsevnen. Som forklart i kapittel 2.2 kan utfellinger av dopanter finnes i korngrenser og være i likevekt med den løste dopanten dersom løselighetsgrensen er



Figur 6.5: Totalledningsevne som funksjon av invers temperatur for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ i oksiderende atmosfære for (a) måleserie 1 og (b) måleserie 3.

oversteget. Ettersom korn grensemotstanden ble mindre fra måleserie 1-2 kan dette da forklares med mindre MgO i korn grensene.

Imidlertid er det også mulig at den observerte forandringen i ledningsevne kan ha sammenheng med redusering og oksidering av Ti, ettersom den observerte forandringen gjennom måleserie 2-3 så ut til å være reversibel med vekslende atmosfære. Det kunne tenkes at Ti^{3+} ble felt ut og dermed etterlot seg overstøkiometri av Mg, mens Ti i oksiderende atmosfære ble oksidert til Ti^{4+} og gikk inn i strukturen som da igjen ble støkiometrisk. Imidlertid burde utfellinger av Ti_2O_3 redusert korn grensemotstanden, ettersom Ti_2O_3 er en halvleder [68]. I tillegg burde elektronledningsevnen gått ned i kurve 2 som en følge av elektronøytralitetsuttrykket (6.3), noe som ikke kunne observeres.

En annen mulig forklaring på den observerte forandringen i ledningsevne innebærer graden av ordning av BO_6 -oktaedere i strukturen.

$\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ innehar som forklart i kapittel 3.4.1 en langtrekkende orden av MgO_6 og TiO_6 -oktaedere med 4 % av B-kationene på feil plass. Sekskoordinert Ti har som fireverdig kation en ioneradius på 0,605 Å. Som treverdig øker ioneradiusen til 0,67 Å. Dette gjør treverdig Ti mer lik i størrelse som et sekskoordinert Mg^{2+} -ion, som har en ioneradius på 0,72 Å. Liang og Nowick [28] rapporterte om at en mindre forskjell i ioneradius mellom B-kationene i doble perovskitter av typen $\text{A}_2(\text{B}'_{1+x}\text{B}''_{1-x})\text{O}_{6-\delta}$ ville være mer gunstig for et uordnet B-kation undergitter. Det kan dermed tenkes at redusering av Ti^{4+} til Ti^{3+} vil gi en større grad av uorden i $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$. Dermed kan de protoniske defektene være mindre påvirket av assosiasjon til MgO_6 -oktaederet som følge av dannelse av antiplassdefekter, og det oppnåes en høyere effektiv protonkonsentrasjon.

6.4 Sammenlikning av $\text{LaMg}_{0,5+x}\text{Ti}_{0,5-x}\text{O}_3$ med $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$

Både $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ og $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ viste ledningsevne dominert av protoner under 600°C. Ved denne temperaturen var protonledningsevnene $2,7 \times 10^{-6}$ og $2,9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ for henholdsvis $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ og $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$. Prøven av $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ kunne imidlertid se ut til å være påvirket av Al-substitusjon på B-plass og ufullkommen doping, og forskjellen mellom de to forbindelsene kan være større enn hva som ble observert i denne oppgaven.

$\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ viste større elektronledningsevne enn $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$, som nesten ikke leder elektroner i det hele tatt. Dette kommer av at LaScO_3 ikke innehar noe multivalent kation, som er gunstig både for konsentrasjon og mobilitet av elektroner.

Tabell 6.4 viser tilpassede parametere for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ og $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ fra eksperimentell totalledningsevne som funksjon av invers temperatur i H_2O -fuktet H_2 .

De tilpassede hydratiseringsentalpiene for de to prøvene kan fra tabell 6.4 synes å være relativt like. Imidlertid er det sannsynlig at hydratiseringsentalpien for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ skulle vært mer negativ dersom prøven ikke

Tabell 6.4: Parametere tilpasset $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ og $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ fra eksperimentell totalledningsevne som funksjon av inners temperatur i H_2O -fuktet H_2 .

Ladningsbærer	Parameter	$\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$
$\text{OH}_{\text{O}_\text{O}}^\bullet$	ΔH_{hydr}^0	-80 kJ/mol	-70 kJ/mol
	ΔS_{hydr}^0	-130 J/molK	-130 J/molK
	$u_{\text{OH}_{\text{O}_\text{O}}^\bullet}^0$	1 cm ² K/Vs	15 cm ² K/Vs
	$\Delta H_{m,\text{OH}_{\text{O}_\text{O}}^\bullet}$	63 kJ/mol	68 kJ/mol
$\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$	$u_{\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}}^0$	1 cm ² K/Vs	7 cm ² K/Vs
	$\Delta H_{\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}}$	80 kJ/mol	90 kJ/mol
e'	$K_{\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}}^{1/2} u_{\text{e}'}^0$	2700	1800
	$E_{a,\text{e}'}$	300 kJ/mol	300 kJ/mol

hadde vært forurenset av Al. De to forbindelsene innehar da sannsynligvis ikke lik hydratiseringsentalpi som en følge av forskjellig basisitet på oksygenionene.

Mobilitetsentalpien for de to prøvene kan fra tabell 6.4 sees å være høyere for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ enn for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$. Forskjellen er imidlertid ikke veldig stor. Det antas at assosiasjon mellom dopanter og protoniske defekter øker energibarrieren for løsriving av et proton fra oksygenionet for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$. For $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ kan både assosiasjon mellom akseptordopanter og protoniske defekter, samt frastøtning mellom proton og Ti øke energibarrieren.

Den preeksponensielle faktoren for protonmobilitet for de to prøvene kan fra tabell 6.4 sees å være høyere for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ enn for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$. Selv om disse verdiene antas å være for lave i forhold til den teoretiske verdien viser de et klart skille prøvene seg i mellom. Det antas at protoner beveger seg intraoktaedrisk i begge forbindelsene, men at sannsynligheten for at et proton hopper tilbake til utgangsposisjonen gjennom et hopp mellom oksygenioner er noe større for $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$. Dette skyldes at forbindelsen har tre forskjellige oksygenioner, mot to forskjellige oksygenioner i $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$. Det antas også at den langtrekkende

protontransporten blir sterkt redusert i $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ som en følge av en lokalisering av protonet til MgO_6 -oktaederet. Ettersom $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ har to forskjellige B-kationer har forbindelsen mulighet for dannelse av antiplassedefekter i motsetning til $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$. Dette antas å kunne redusere protonmobiliteten i et ordnet gitter.

Fra de ovennevnte forklaringene ser det ut til at $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ ikke vil være en like god protonleder som LaScO_3 .

6.5 Videre arbeid

Fra målingene utført i denne oppgaven kan det synes interessant å undersøke hvordan strukturen i $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ utvikler seg med temperatur i reduserende atmosfære, for å se om en overgang fra ordnet til uordnet symmetri kan forklare den observerte forandringen i ledningsevne gjennom måleseriene 1-3.

Modellering av potensialflater i $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ kan virke hensiktsmessig for å undersøke om det er slik at protoner lokaliseres til det laverevalente B-kationets oktaeder.

Det kan og synes interessant å undersøke forbindelsen $\text{LaMg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3$ ettersom Mg og Zr er svært like hverandre i ioneradie. Det kan dermed tenkes at forbindelsen raskere vil innta en uordnet struktur enn $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$, og protonledningsevnen kan være interessant å undersøke med hensyn på dannelse av antiplassedefekter. Det er imidlertid svært lite som er publisert om denne forbindelsens struktur. $\text{LaMg}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3$ er patentert som en protonleder [48], men patentet viser ingen målte ledningsevner under 600°C .

Kapittel 7

Konklusjon

På bakgrunn av det eksperimentelle arbeidet i denne oppgaven kan det konkluderes med at ledningsevnen i både akseptordopet $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ og akseptordopet LaScO_3 er dominert av protoniske defekter ved temperaturer under 600°C i reduserende atmosfære. Imidlertid er LaScO_3 en bedre protonleder enn $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$. De tilpassede protonledningsevnene i denne oppgaven var $2,9 \times 10^{-5}$ og $2,7 \times 10^{-6}$ S/cm ved 600°C , med tilhørende hydratiseringsentalpier på 70 og 80 kJ/mol, for henholdsvis $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ og $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$.

$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ viste protonledningsevne omtrent 1-3 dekaner lavere enn observert fra tidligere studier og den tilhørende hydratiseringsentalpien var en faktor 2 mindre negativ enn tidligere rapportert. Det antas at denne forskjellen skyldes at den effektive dopingkonsentrasjonen for $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{ScO}_3$ var lavere enn antatt, og at Al-forurensninger påvirket hydratiseringsentalpien signifikant. For $\text{LaMg}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ kunne hydratiseringsentalpien sies å stemme overens med forventninger basert på kationenes elektronegativitet. Likevel viste materialet svært lav protonledningsevne, noe som kan forklares med en lokalisering av protoner til det laverevalente MgO_6 -okatederet.

Videre kan en svært lav protonmobilitet i $\text{LaMg}_{0,5+x}\text{Ti}_{0,5-x}\text{O}_3$ muligens forklares ved at dannelse av antiplassedefekter i den 1:1 ordnede $\text{LaMg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$ vil gi effektivt negative og positive ladninger til de to B-kationene. Dette antas å øke lokaliseringen til MgO_6 -oktaederet ytterligere

og resultere i en svært lav effektiv protonkonsentrasjon.

Det kan konkluderes med at B-plass substitusjon i LaScO_3 med Mg og Ti ikke vil være gunstig for protonledning. Imidlertid kan effekten av antiplassedefekter være interessant å undersøke videre i søken etter nye protonledende perovskitter.

Referanser

- [1] Key world energy statistics. Technical report, International energy agency, 9, rue de la fédération, 75739 Paris Cedex 15, France, 2008.
- [2] T. Norby. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics*, 125(1-4):1–12, 1999.
- [3] KD Kreuer. Proton-conducting oxides. *Annual Review of Materials Research*, 33(1):333–359, 2003.
- [4] T. Norby, M. Widerøe, R. Glöckner, and Y. Larring. Hydrogen in oxides. *Dalton Transactions*, 2004(19):3012–3018, 2004.
- [5] D. Lybye and N. Bonanos. Proton and oxide ion conductivity of doped LaScO₃. *Solid state ionics*, 125(1-4):339–344, 1999.
- [6] K. Nomura, T. Takeuchi, S. Kamo, H. Kageyama, and Y. Miyazaki. Proton conduction in doped LaScO₃ perovskites. *Solid State Ionics*, 175(1-4):553–555, 2004.
- [7] J. Liu, Y. Chiba, J. Kawamura, and H. Yugami. Proton conduction in LaSrScO₃ single crystals. *Solid State Ionics*, 177(26-32):2329–2332, 2006.
- [8] R.H. Mitchell. *Perovskites: Modern and ancient*. Almaz Press Thunder Bay (Canada), 2002.
- [9] VM Goldschmidt. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Die Gesetze der Krystallochemie, *Math. Naturv. Kl., Oslo, Norway*, 1926.

- [10] P. Kofstad and T. Norby. Defects and transport in crystalline solids. Compendium for the advanced level course Defect Chemistry and Reactions in Solids KJM5120, September 2007.
- [11] AS Nowick and AV Vaysleyb. Isotope effect and proton hopping in high-temperature protonic conductors. *Solid State Ionics*, 97(1):17–26, 1997.
- [12] N. Bonanos. Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors. *Solid State Ionics*, 53:967–974, 1992.
- [13] N. Bonanos. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties. *Solid State Ionics*, 145(1-4):265–274, 2001.
- [14] T. Norby. Electrical measurements. Compendium for the advanced level course Experimental methods KJM-MENA4010 Module 2, 2007.
- [15] S.M. Haile, D.L. West, and J. Campbell. The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate. *Journal of Materials Research*, 13(6):1576–1595, 1998.
- [16] KD Kreuer. On the development of proton conducting materials for technological applications. *Solid State Ionics*, 97(1):1–16, 1997.
- [17] T.S. Bjørheim. Dft-modellering og transportstudier av protoner i blybaserte perovskitter. Masteroppgave, Universitetet i Oslo, Juni 2008.
- [18] W. Münch, KD Kreuer, G. Seifert, and J. Maier. The relation between crystal structure and the formation and mobility of protonic charge carriers in perovskite-type oxides: A case study of Y-doped BaCeO₃ and SrCeO₃. *Phase Transitions*, 68(3):567–586, 1999.
- [19] T. Norby. Proton conduction in oxides. *Solid State Ionics*, 40(41):857, 1990.

- [20] KD Kreuer. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics*, 125(1-4):285–302, 1999.
- [21] K. Nomura and S. Tanase. Electrical conduction behavior in $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}) \text{M}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, Sc, In, and Lu}$) perovskites. *Solid State Ionics*, 98(3-4):229–236, 1997.
- [22] M.A. Gomez, M.A. Griffin, S. Jindal, K.D. Rule, and V.R. Cooper. The effect of octahedral tilting on proton binding sites and transition states in pseudo-cubic perovskite oxides. *The Journal of chemical physics*, 123:094703, 2005.
- [23] M.S. Islam, R.A. Davies, and J.D. Gale. Proton migration and defect interactions in the CaZrO_3 orthorhombic perovskite: A quantum mechanical study. *Chem. Mater*, 13(6):2049–2055, 2001.
- [24] KD Kreuer, W. Münch, M. Ise, T. He, A. Fuchs, U. Traub, and J. Maier. Defect interactions in proton conducting Perovskite-type oxides. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 101(9):1344–1350, 1997.
- [25] R. Glöckner. *Dissolution and transport of protons in some perovskite-related oxides*. Phd. thesis, University of Oslo, 2000.
- [26] M.S. Islam. Ionic transport in ABO_3 perovskite oxides: a computer modelling tour. *Journal of Materials Chemistry*, 10(4):1027–1038, 2000.
- [27] W. Münch, K.D. Kreuer, G. Seifert, and J. Maier. Proton diffusion in perovskites: comparison between BaCeO_3 , BaZrO_3 , SrTiO_3 , and CaTiO_3 using quantum molecular dynamics. *Solid State Ionics*, 136:183–189, 2000.
- [28] KC Liang and AS Nowick. High-temperature protonic conduction in mixed perovskite ceramics. *Solid state ionics*, 61(1-3):77–81, 1993.
- [29] KC Liang, Y. Du, and AS Nowick. Fast high-temperature proton transport in nonstoichiometric mixed perovskites. *Solid State Ionics*, 69(2):117–120, 1994.

- [30] Y. Du and AS Nowick. Point Defects and Protonic Conduction in $A_3B'B'O_9$ Compounds. In *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, volume 369, 1995.
- [31] Y. Du and AS Nowick. Galvanic cell measurements on a fast proton conducting complex perovskite electrolyte. *Solid State Ionics*, 91(1):85–92, 1996.
- [32] AS Nowick, Y. Du, and KC Liang. Some factors that determine proton conductivity in nonstoichiometric complex perovskites. *Solid State Ionics*, 125(1-4):303–312, 1999.
- [33] H. Kato, T. Kudo, H. Naito, and H. Yugami. Electrical conductivity of Al-doped $La_{1-x}Sr_xScO_3$ perovskite-type oxides as electrolyte materials for low-temperature SOFC. *Solid State Ionics*, 159(3-4):217–222, 2003.
- [34] D. Lybye, F.W. Poulsen, and M. Mogensen. Conductivity of A-and B-site doped $LaAlO_3$, $LaGaO_3$, $LaScO_3$ and $LaInO_3$ perovskites. *Solid State Ionics*, 128(1-4):91–103, 2000.
- [35] S. Geller. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. IV. Rare earth scandates, vanadites, galliates, orthochromites. *Acta Cryst.*, 10(4):243–248, 1957.
- [36] S. Geller. Crystal structure of gadolinium orthoferrite, $gdfeo_3$. *The Journal of Chemical Physics*, 24(6):1236–1239, 1956.
- [37] R.P. Liferovich and R.H. Mitchell. A structural study of ternary lanthanide orthoscanate perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(6):2188–2197, 2004.
- [38] RD Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 32(5):7394, 1976.
- [39] H. Inaba, H. Hayashi, and M. Suzuki. Structural phase transition of perovskite oxides $LaMO_3$ and $La_{0.9}Sr_{0.1}MO_3$ with different size of B-site ions. *Solid State Ionics*, 144(1-2):99–108, 2001.

- [40] M.R. Levy, B.C.H. Steel, and R.W. Grimes. Divalent cation solution in $A^{3+} B^{3+} O_3$ perovskites. *Solid State Ionics*, 175(1-4):349–352, 2004.
- [41] H. Fujii, Y. Katayama, T. Shimura, and H. Iwahara. Protonic Conduction in Perovskite-type Oxide Ceramics Based on LnScO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm or Gd}$) at High Temperature. *Journal of Electroceramics*, 2(2):119–125, 1998.
- [42] K. Nomura, T. Takeuchi, S.I. Kamo, H. Kageyama, and Y. Miyazaki. Proton Conduction in LaScO_3 -based Compounds. In *Extended Abstracts. Symposium on Solid State Ionics in Japan*, volume 28, pages 210–211, 2002.
- [43] K. Nomura, T. Takeuchi, H. Kageyama, and Y. Miyazaki. High temperature crystallographic study of $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}) \text{M}^{\text{III}}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Sc, In, and Lu}$) perovskite proton conductor. *Solid State Ionics*, 162:99–104, 2003.
- [44] D.Y. Lee, S.J. Yoon, JH Yeo, S. Nahm, JH Paik, K.C. Whang, and B.G. Ahn. Crystal structure and microwave dielectric properties of $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, 19(2):131–134, 2000.
- [45] AN Salak, MP Seabra, and VM Ferreira. $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ microwave dielectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(14):2409–2412, 2003.
- [46] MP Seabra, AN Salak, M. Avdeev, and VM Ferreira. Structure and dielectric characterization of the $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Nd}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ system. *Journal of physics condensed matter*, 15(24):4229–4238, 2003.
- [47] TA Vanderah, VL Miller, I. Levin, SM Bell, and T. Negas. Phase Relations, Crystal Chemistry, and Dielectric Properties in Sections of the La_2O_3 - CaO - MgO - TiO_2 System. *v*, 177:2023–2038, 2004.
- [48] Matsumoto H. Ito, N. Proton conducting electrolyte and electrochemical cell including proton conducting electrolyte. *United states patent application publication*, October 2008. Pub. no.: US2008/0241681 A1.

- [49] R. Roy. Multiple ion substitution in the Perovskite lattice. *Journal of the American Ceramic Society*, 37(12):581–588, 1954.
- [50] A. Meden and M. Ceh. Structure determination and rietveld refinement of $\text{LaMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$. *Materials Science Forum*, 278:773–778, 1998.
- [51] M. Avdeev, MP Seabra, and VM Ferreira. Crystal structure of dielectric ceramics in the $\text{LaMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ - BaTiO_3 system. *Journal of Materials Research*, 17(5):1112–1117, 2002.
- [52] E.R. Kipkoech, F. Azough, and R. Freer. Domain structures in perovskite-type lanthanum magnesium titanate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(3):768–772, 2005.
- [53] A.N. Salak, O. Prokhnenko, and V.M. Ferreira. Temperature evolution of the crystal structures in $\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite: relation to the microwave dielectric properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20:085210, 2008.
- [54] I. Levin, T.A. Vanderah, T.G. Amos, and J.E. Maslar. Structural Behavior and Raman Spectra of Perovskite-Like Solid Solutions $(1-x)\text{LaMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ - $x\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$. *Chem. Mater*, 17(12):3273–3280, 2005.
- [55] U. Schubert and N. Hüsing. *Synthesis of inorganic materials*. Wiley-Vch, 2005.
- [56] P. Karen and A. Kjekshus. Citrate-gel syntheses in the Y (O)-Ba (O)-Cu (O) system. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(2):547–552, 1994.
- [57] M. Einarsrud, T. Grande, and S. Julsrud. Sintring av keramer. kompendie for kurset Sintring av keramer arrangert av Norsk Keramisk Selskap, 1996.
- [58] NorECs AS. Webside. <http://www.norecs.com/probostat.htm>. May 2009.

- [59] J.R. Wood. Defects and conductivity in sr-doped lanb₃o₉. Masteropp-gave, Universitetet i Oslo, Juni 2007.
- [60] K.A. Furøy, R. Haugsrud, M. Hänsel, A. Magraso, and T. Norby. Role of protons in the electrical conductivity of acceptor-doped BaPrO₃, BaTbO₃, and BaThO₃. *Solid State Ionics*, 178(7-10):461–467, 2007.
- [61] NorECs AS. *ProboStat*TM *Manual, Versjon A-6*, Januar 2007.
- [62] AI Agranovskaya. Physical-chemical investigation of the formation of complex ferroelectrics with the perovskite structure. *Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser*, 24:1271–1277, 1960.
- [63] J. Cheng and A. Navrotsky. Enthalpies of formation of LaBO₃ perovskites (B= Al, Ga, Sc, and In). *Journal of Materials Research*, 18(10):2501–2508, 2003.
- [64] B.A. Boukamp. *Equivalent circuit for Windows, version 1.2*. University of Twente, 2008.
- [65] C.J. Howard, B.J. Kennedy, and B.C. Chakoumakos. Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition. *Journal of Physics Condensed Matter*, 12(4):349–366, 2000.
- [66] AISN Software Inc. Tablecurve 2d for windows, v4.06.
- [67] P. Sanyal, S. Tarat, and P. Majumdar. Structural ordering and antisite defect formation in double perovskites. *The European Physical Journal B*, 65(1):39–47, 2008.
- [68] JM Honig. Nature of the Electrical Transition in Ti₂O₃. *Reviews of Modern Physics*, 40(4):748–751, 1968.

Vedlegg A

Utleddning av brouwerdiagram

Utleddning av defektkonsentrasjoner som funksjon av pO_2 og pH_2O for Sr-dopet $LaScO_3$ følger under.

A.1 Defektkonsentrasjon som funksjon av pO_2

For utledning av defektkonsentrasjonenes trykkavhengigheter taes det utgangspunkt i reaksjon A.1, med det tilhørende likevektsuttrykket gitt i likning A.2. For minoritetsdefektene taes det utgangspunkt i likningene A.3-A.5. Det taes utgangspunkt i at defektkonsentrasjonene er lave, slik at $[O_o^x]=3$.

$$O_o^x = v_o^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad (A.1)$$

$$K_{v_o^{\bullet\bullet}} = \frac{[v_o^{\bullet\bullet}]n^2pO_2^{1/2}}{[O_o^x]} \quad (A.2)$$

$$K_{v_M'''} = \frac{[v_{La}'''][v_{Sc}'''][O_o^x]^3h^6}{pO_2^{3/2}} = \frac{[v_M''']^2h^6[O_o^x]^3}{pO_2^{3/2}} \quad (A.3)$$

$$K_{hydr} = \exp \frac{\Delta S_{hydr}^0}{R} \exp \frac{-\Delta H_{hydr}^0}{RT} = \frac{[OH_o^\bullet]^2}{[v_o^{\bullet\bullet}][O_o^x]p_{H_2O}} \quad (A.4)$$

$$K_i = np \quad (A.5)$$

Ved lave oksygenpartialtrykk drives reaksjon A.1 mot dannelselse av produkt. Dermed vil oksygenvakanser og elektroner være de dominerende

defektene slik at elektronøytraliteten reduseres til $2[v_o^{\bullet\bullet}] = n$. Grensebetingelsen blir da $p, [OH_o^{\bullet}] \ll 2[v_o^{\bullet\bullet}] = n \gg [Sr'_{La}]$. Ved å sette inn for dette i likning A.2 fåes et uttrykk for konsentrasjonene av oksygenvakanser og elektroner, vist i likning A.6. Konsentrasjonene av hull og hydroksidioner fåes ved å sette inn uttrykkene for oksygenvakanser og elektroner inn i henholdsvis likning A.5 og A.4, og er vist i likning A.7 og A.8. Konsentrasjonen av metallvakanser anses ikke å være stor nok til å taes i betraktning under lave oksygenpartialtrykk.

$$n = 2[v_o^{\bullet\bullet}] = (2K_{v_o^{\bullet\bullet}}[O_o^x])^{1/3} pO_2^{-1/6} \quad (A.6)$$

$$p = K_i(2K_{v_o^{\bullet\bullet}}[O_o^x])^{-1/3} pO_2^{1/6} \quad (A.7)$$

$$[OH_o^{\bullet}] = (\frac{1}{4}K_{v_o^{\bullet\bullet}}[O_o^x])^{1/6} (K_{hydr}p_{H_2O}[O_o^x])^{1/2} p_{O_2}^{-1/12} \quad (A.8)$$

Ettersom oksygenpartialtrykket øker drives reaksjon A.1 ikke like mye mot dannelsen av produktet, og en ny grensebetingelse må innføres. Det antas at de negative defektene ikke lenger domineres av elektroner, men av akseptorkonsentrasjonen, $[Sr'_{La}]$, og at de positive defektene fortsatt domineres av oksygenvakanser. Elektronøytralitetsuttrykket blir da $[Sr'_{La}] = 2v_o^{\bullet\bullet}$ og grensebetingelsen er $n \ll [Sr'_{La}] = v_o^{\bullet\bullet} \gg p, [OH_o^{\bullet}]$. Fra elektronøytraliteten sees det at konsentrasjonen av oksygenvakansene er konstant og lik konsentrasjonen av dopanten (likning A.9). Innsatt for $[v_o^{\bullet\bullet}]$ i likning A.4 sees det at konsentrasjonen av hydroksidioner også er konstant (likning A.10). Konsentrasjonene av hull og elektroner fåes ved å sette inn i henholdsvis likningene A.2 og A.5, og er vist i likningene A.11 og A.12.

$$2v_o^{\bullet\bullet} = [Sr'_{La}] \quad (A.9)$$

$$[OH_o^{\bullet}] = (K_{hydr}[Sr'_{La}]p_{H_2O}[O_o^x])^{1/2} \quad (A.10)$$

$$n = (K_{v_o^{\bullet\bullet}}[O_o^x])^{1/2} [Sr'_{La}]^{-1/2} pO_2^{-1/4} \quad (A.11)$$

$$n = K_i(K_{v_o^{\bullet\bullet}}[O_o^x])^{-1/2}[Sr'_{La}]^{1/2}pO_2^{1/4} \quad (A.12)$$

Ved videre økning av oksygenpartialtrykk er reaksjon A.2 drevet mot utgangsstoffene, dermed blir hull de dominerende positive defektene og akseptordopantene de dominerende negative defektene. Konsentrasjonen av metallvakanser taes i dette området med i betraktning.

Elektronøytralitetsuttrykket reduseres til $p = [Sr'_{La}]$ og grensebetingelsen $n, 3[v'''_M] \ll [Sr'_{La}] = p \gg v_o^{\bullet\bullet}, [OH_o^{\bullet}]$ gjelder. Konsentrasjonen av hull og elektroner blir da uavhengige av oksygenpartialtrykk og er gitt i henholdsvis likning A.13 og A.14. Konsentrasjonene av oksygenvakanser fåes ved å sette inn for n i likning A.2 og er vist i likning ???. Ved å sette inn for $v_o^{\bullet\bullet}$ i likning A.4 fåes konsentrasjonen av hydroksidioner, vist i likning A.16. Konsentrasjonen av metallvakanser fåes ved å sette inn for konsentrasjonen av hull i likning A.3 og er vist i likning A.17.

$$p = [Sr'_{La}] \quad (A.13)$$

$$n = K_i[Sr'_{La}]^{-1} \quad (A.14)$$

$$[v_o^{\bullet\bullet}] = K_{v_o^{\bullet\bullet}}[O_o^x]K_i^{-2}[Sr'_{La}]^2pO_2^{-1/2} \quad (A.15)$$

$$[OH_o^{\bullet}] = (K_{hydr}K_{v_o^{\bullet\bullet}})^{1/2}[O_o^x]K_i^{-1}[Sr'_{La}]p_{H_2O}^{1/2}pO_2^{-1/4} \quad (A.16)$$

$$[v'''_M] = (K_{v'''_M})^{1/2}[Sr'_{La}]^{-3}pO_2^{3/4} \quad (A.17)$$

Ved desto mer øking i oksygenpartialtrykk er reaksjon A.1 drevet helt mot reaktanter, og hull og metallvakanser blir de dominerende defektene. Elektronøytralitetsuttrykket reduseres til $p = 3[v'''_M]$ og grensebetingelsen $2[v_o^{\bullet\bullet}], [OH_o^{\bullet}] \ll p = 3[v'''_M] \gg n, [Sr'_{La}]$ gjelder. Det taes da utgangspunkt i likning A.3 for å finne konsentrasjonene av hull og metallvakanser. Disse er gitt i likning A.18. Konsentrasjonen av elektroner kan da finnes gjennom likning A.5 og er vist i likning A.19. Dermed kan

konsentrasjonen for oksygenvakanser (likning A.20) og hydroksidioner (likning A.21) finnes gjennom henholdsvis likning A.2 og A.4.

$$p = 3[v_M'''] = (9K_{v_M'''}[O_o^x]^{-3})^{1/8} pO_2^{3/16} \quad (A.18)$$

$$n = K_i(9K_{v_M'''}[O_o^x]^3)^{-1/8} pO_2^{-3/16} \quad (A.19)$$

$$[v_o^{\bullet\bullet}] = K_{v_o^{\bullet\bullet}} K_i^{-2} (9K_{v_M'''}[O_o^x]^{-3})^{1/4} pO_2^{-3/16} \quad (A.20)$$

$$[OH_o^{\bullet}] = (K_{v_o^{\bullet\bullet}} K_{hydr})^{1/2} (9K_{v_M'''}[O_o^x]^{-3})^{1/8} K_i^{-1} p_{H_2O}^{1/2} pO_2^{-3/32} \quad (A.21)$$

A.2 Defektkonsentrasjon som funksjon av p_{H_2O}

For utledning av defektkonsentrasjon som funksjon av p_{H_2O} taes det utgangspunkt i reduserende atmosfære, og de samme likningseettene som i avsnitt A.1. Ved lavt oksygenpartialtrykk og tørr atmosfære gjelder grensebetingelsen $n \ll [Ca'_{La}] = v_o^{\bullet\bullet} \gg p, [OH_o^{\bullet}]$. Innsatt i likning A.4 fåes da konsentrasjonen av hydroksiddefektene (likning A.22). Konsentrasjonene av elektroner og hull er gitt i henholdsvis likning A.11 og A.12 og er i denne regionen uavhengige av vanndamptrykket.

$$[OH_o^{\bullet}] = \left(\frac{1}{2} K_{hydr} [Sr'_{La}] [O_o^x]\right)^{1/2} p_{H_2O}^{1/2} \quad (A.22)$$

Ved videre økning av vanndamptrykket vil konsentrasjonen av hydroksiddefektene øke, og det antas at konsentrasjonen av hydroksiddefektene ved et punkt vil bli lik konsentrasjonen av akseptordopanten. Dermed fåes grensebetingelsen $n \ll [Sr'_{La}] = [OH_o^{\bullet}] \gg p, v_o^{\bullet\bullet}$. Innsatt i likning A.4 fåes konsentrasjonen av oksygenvakanser (likning A.23). Konsentrasjonen av elektroner fåes da ved å sette inn for oksygenvakanser i likning A.2 og er gitt i likning A.24. Videre fåes konsentrasjonen av hull gjennom likning A.5 og er gitt i likning A.25.

$$v_o^{\bullet\bullet} = [Sr'_{La}]^2 (K_{hydr} [O_o^x])^{-1} p_{H_2O}^{-1} \quad (A.23)$$

$$n = (K_{v_o^{\bullet\bullet}} K_{hydr})^{1/2} [O_o^x] [Sr'_{La}]^{-1} p_{O_2}^{-1/4} p_{H_2O}^{1/2} \quad (A.24)$$

$$p = K_i (K_{v_o^{\bullet\bullet}} K_{hydr})^{-1/2} [O_o^x]^{-1} [Sr'_{La}] p_{O_2}^{1/4} p_{H_2O}^{-1/2} \quad (A.25)$$

Vedlegg B

Kurvetilpasning

For kurvetilpasning av ledningsevne som funksjon av temperatur i reduserende atmosfære taes det utgangspunkt i elektronøytaliteten gitt i likning B.1 og likevektkonstanten for hydratisering, gitt i likning B.2. Det taes utgangspunkt i at defektkonsentrasjonene er lave, slik at $[O_o^x]=3$.

$$2[v_o^{\bullet\bullet}] + [OH_o^\bullet] = [Acc'_{La}] \quad (B.1)$$

$$K_{hydr} = \exp \frac{\Delta S_{hydr}^0}{R} \exp \frac{-\Delta H_{hydr}^0}{RT} = \frac{[OH_o^\bullet]^2}{[v_o^{\bullet\bullet}][O_o^x]p_{H_2O}} \quad (B.2)$$

Konsentrasjonen av protoniske defekter er gitt ved likning B.3

$$[OH_o^\bullet] = \frac{3}{4}K_{hydr}p_{H_2O}(-1 + \sqrt{1 + \frac{8[Acc'_{La}]}{[O_o^x]K_{hydr}p_{H_2O}}}) \quad (B.3)$$

Partielledningsevnen for hver defekt er gitt ved likning B.4.

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0}{T} \exp(-\frac{\Delta H_{mob,i}}{RT}) = z_i e c_i u_{0,i} \frac{1}{T} \exp(-\frac{\Delta H_{mob,i}}{RT}) \quad (B.4)$$

Konsentrasjonen av oksygenvakanser er gitt i likning B.5.

$$[v_o^{\bullet\bullet}] = \frac{[Acc'_{La}] - [OH_o^\bullet]}{2} \quad (B.5)$$

Konsentrasjonen av elektroner er gitt i likning B.6, der $A=K_{v_o^{\bullet\bullet}}^{1/2}u_e^0K_i$.

$$n = A \sqrt{\frac{3}{[v_o^{\bullet\bullet}]}} p_{O_2}^{-1/4} \quad (B.6)$$

Oksygenpartialtrykket i reduserende atmosfære ble funnet gjennom likevekten B.7.



Totalledningsevnen ble tilpasset til likning B.8, der ρ_m er den molare tettheten til materialet.

$$\sigma_{tot} = (\sigma_{OH^\bullet_o} + \sigma_{v_o^{\bullet\bullet}} + \sigma_{e'})\rho_m \quad (B.8)$$

De tilpassede parametere var for protoner ΔH_{hydr}^0 , ΔS_{hydr}^0 , $u_{OH^\bullet_o}^0$, $\Delta H_{m,OH^\bullet_o}$, for oksygenvakanser $u_{v_o^{\bullet\bullet}}^0$, $\Delta H_{v_o^{\bullet\bullet}}$, og for elektroner $K_{v_o^{\bullet\bullet}}^{1/2} u_{e'}^0 K_i$, $E_{a,e'}$.

For kurvetilpasning av totalledningsevne som funksjon av pH₂O ble det samme likningssettet benyttet, med unntak av når elektronene ikke var antatt å bidra til ledningsevnen. Totalledningsevnen ble da tilpasset til likning B.9.

$$\sigma_{tot} = (\sigma_{OH^\bullet_o} + \sigma_{v_o^{\bullet\bullet}})\rho_m \quad (B.9)$$